Beiträge zur Chemie der Oxime

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen
vorgelegt

von

Liang-Han Chou

Druck der Buchdruckerei Eugen Göbel in Tübingen

1933.

Referent: Prof. Dr. J. Meisenheimer.

Von der Fakultät angenommen
den 20. Juli 1933.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von

Herrn Professor Dr. J. Meisenheimer

im Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir ein Bedürfnis, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für die vielseitige Förderung und die liebenswürdige Unterstützung bei dieser Arbeit herzlichst zu danken.

Ebenso danke ich

Herrn Professor Dr. F. Machatschki

für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausfertigung der kristallographischen Untersuchungen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550010_0119

I. Über die N-Methyläther von Ketoximen.

Theoretischer Teil.

Zur Darstellung von Oximäthern gibt es zwei allgemeine Methoden: 1. Die Alkylierung der Oxime selbst und 2. die Einwirkung von alkylierten Hydroxylaminen auf die entsprechenden Oxoverbindungen. Die am häufigsten angewandte Methode, die Alkylierung der Oxime mit Alkylhalogenid bzw. Dialkylsulfat und Alkali [1]) ist leicht durchführbar, liefert aber sowohl bei Aldoximen als auch bei Ketoximen in der Regel ein Gemisch von O- und N-Äthern. Eine Ausnahme bilden nur die Silbersalze der Oxime, die mit Alkyljodiden ausschließlich O-Äther liefern [1]). In der Bildung eines Gemisches von O- und N-Äther liegt aber auch zugleich der Nachteil der Methode, denn es ist oft nicht leicht, derartige Gemische zu trennen, und in manchen Fällen kann auch der gewünschte Äther in derartig geringer Menge entstehen, daß eine Darstellung auf diese Weise nicht lohnend erscheint. In allen solchen Fällen kann die zweite Methode, die Einwirkung von Alkylhydroxylamin auf Oxoverbindungen, herangezogen werden, die, wie schon aus dem Prinzip der Methode hervorgeht, jeweils nur einen Äther bzw. ein Stereoisomerenpaar liefert, nämlich O-Äther aus O-Alkylhydroxylamin und N-Äther aus N-Alkylhydroxylamin.

Bei den Aldehyden führt die Einwirkung von O- wie von N-Alkylhydroxylamin glatt zur Bildung der entsprechenden Oximäther, mit O-Alkylhydroxylamin entsteht dabei vielfach ein Gemisch der beiden stereoisomeren O-Äther [2]), während mit N-Alkylhydroxylamin, den allgemeinen Erfahrungen auf diesem Gebiet entsprechend, in der Regel nur ein N-Äther erhalten wird [3]). Man kann also bei

[1]) K. Freudenberg, Stereochemie, Leipzig und Wien 1933, S. 992, **993**, 1035.

[2]) O. L. Brady und L. Klein, Journ. chem. Soc. London, **1927**, 882, 893.

[3]) E. Beckmann, Ann. **365**, 204 [1909]; J. Scheiber, Ann. **365**, 215 [1909]; O. L. Brady, F. P. Dunn und R. F. Goldstein, Journ. chem. Soc. London, **1926**, 2388; O. L. Brady und L. Klein, Journ. chem. Soc. London, **1927**, 874; J. Meisenheimer und O. Beißwenger, Ann. **495**, 259 [1932].

den Aldoximen die Einwirkung von Alkylhydroxylamin auf Aldehyde ohne weiteres zur Darstellung von Aldoximäthern benutzen.

Anders liegen die Verhältnisse bei den Ketonen. Die Einwirkung von O-Alkylhydroxylaminen scheint noch nie versucht worden zu sein, vermutlich weil die O-Äther aus den Oximsilbersalzen mit Halogenalkyl leicht erhalten werden können.

Dagegen hat es an Versuchen zur Darstellung von N-Äthern auf diese Weise nicht gefehlt, doch führte die Einwirkung von N-Alkylhydroxylamin auf Ketone bisher fast immer zu keinem Erfolg.

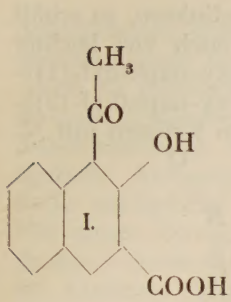
K. Auwers und M. Dittrich[4]) erhielten bei der Einwirkung von N-Benzylhydroxylamin auf Benzil in alkalischer Lösung nur ein Anhydroderivat eines N-Benzyl-benzilmonoxims, das auch bei der Benzylierung der Benzilmonoxime in geringen Mengen auftritt. Mit N-Methylhydroxylamin dagegen trat keine Reaktion ein[5]).

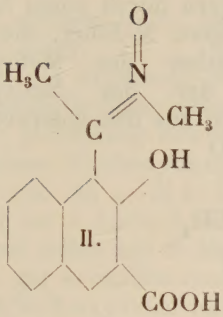
Die zahlreichen von E. Beckmann und J. Schreiber[6]) unternommenen Versuche zur Darstellung von Oxim-N-Äthern aus N-Alkyl- bzw. N-Arylhydroxylaminen und Ketonen führten ebenfalls zu negativen Resultaten. Es gelang zwar im Falle des Acetons, Acetessigesters und Diacetyls wohl Reaktionsprodukte zu erhalten, die in ihrer Zusammensetzung N-Ätherhydraten entsprachen, aber in den meisten Fällen dimolekular waren und sich nicht in N-Äther überführen ließen. Jedenfalls ist es in keinem einzigen Fall gelungen, einen wohldefinierten N-Äther aus den Reaktionsprodukten zu isolieren, der identisch gewesen wäre mit einem durch Alkylierung des Oxims erhaltenen Produkt.

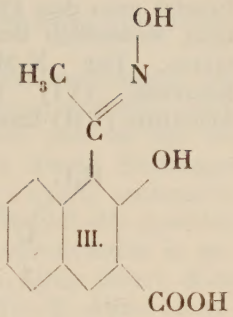
Umso überraschender war es, als es vor kurzem J. Meisenheimer und O. Beißwenger[7]) gelang, aus 1-Aceto-2-oxy-naphthoësäure-(3) (I) und ihrem Äthylester mit N-Methylhydroxylamin in guter Ausbaute die Oxim-N-Äther darzustellen, von denen der der freien Säure (II) identisch war mit dem aus dem α-Oxim der 1-Aceto-2-oxy-naphthoësäure-(3) (III) durch Methylierung erhaltenen N-Äther[8]). Es war also unzweifelhaft in diesem Falle ein wohldefinierter Oxim-N-Äther aus Keton und N-Methylhydroxylamin entstanden.

Da die Reaktion bei unsubstituierten Ketonen bisher nie beobachtet war, mußte für diese erhöhte Reaktionsfähigkeit ein Substituent verantwortlich gemacht werden. Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war es, aufzuklären, inwieweit die Bildung von N-Äthern

[4]) Ber. **22**, 2007 [1889].
[5]) M. Dittrich, Ber. **23**, 3599 [1890].
[6]) E. Beckmann und J. Scheiber, Ann. **355**, 24 [1907]; J. Scheiber und H. Wolf, Ann. **357**, 25, 39 [1907]; J. Scheiber, Ann. **362**, 54 [1908]; J. Scheiber und P. Brandt, Ann. **362**, 64 [1908].
[7]) Ann. **495**, 270, 271 [1932].
[8]) J. Meisenheimer und O. Beißwenger, Ann. **495**, 263 [1932].

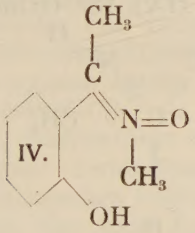


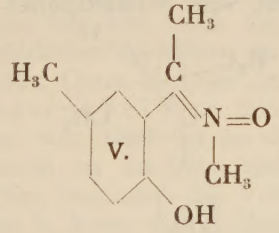




aus N-Methylhydroxylamin und Ketonen vom Acetophenontyp von den Substiuenten im Phenyl- oder Naphthylkern abhängt.

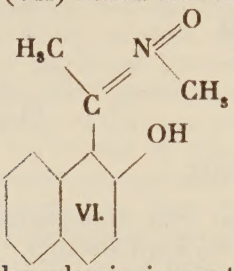
Wie schon aus dem oben erwähnten Fall hervorgeht, spielt die Carboxylgruppe keine ausschlaggebende Rolle, da ein N-Äther sowohl aus der freien Säure als auch aus ihrem Äthylester entsteht, man wird also für die leichte N-Ätherbildung in erster Linie die OH-Gruppe verantwortlich machen. Es wurden deshalb zuerst o - O x y - k e t o n e untersucht. Das einfachste o-Oxyketon, das o-Oxyacetophenon, liefert mit N-Methylhydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat in siedender alkoholischer Lösung eine verhältnismäßig wenig beständige Substanz $C_9H_{11}NO_2$ vom Schmelzpunkt 89—90°, die ihrer Zusammensetzung und ihrem ganzen chemischen Verhalten nach als der zu erwartende N-Äther (IV) anzusehen ist. Daneben entsteht noch ein gelb gefärbtes in Salzsäure wie in Natronlauge unlösliches Pro-



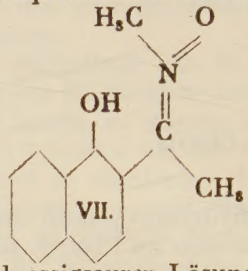


dukt vom Schmelzpunkt 196° und der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}O_2N_2$. Während in dem N-Äther, wie die Ferrichloridreaktion zeigt, die OH-Gruppe noch intakt ist, muß sie in dem Nebenprodukt in Reaktion getreten sein, denn letzteres gibt mit Eisenchlorid keine Färbung mehr. Noch glatter geht die Reaktion, wenn man statt Natriumacetat mit der berechneten Menge Natriumäthylat, also in neutraler Lösung arbeitet, das Nebenprodukt entsteht hiebei nicht. 2-Oxy-5-methylacetophenon liefert unter denselben Bedingungen einen beständigeren N-Äther vom Schmelzpunkt 123—124° (V) und in essigsaurer Lösung ein analog zusammengesetztes Nebenprodukt vom Schmelzpunkt 223°.

Ersetzt man den Phenylkern durch einen Naphthalinkern, so erhält man wesentlich beständigere N-Äther, die sich auch viel leichter bilden. Der N-Methyläther des Methyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-ketoxims (VI) und der des Methyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-ketoxims (VII) lassen sich aus den entsprechenden Ketonen mit N-



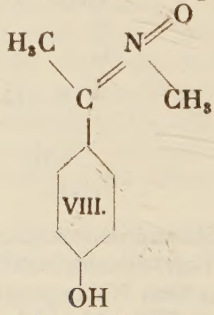
VI.



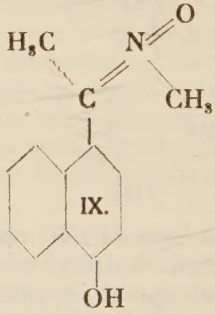
VII.

Methylhydroxylamin in neutraler und essigsaurer Lösung in guter Ausbeute erhalten. Ersterer bildet je nach der Kristallgröße farblose bis gelbbraune Kristalle vom Schmelzpunkt 224—225°, letzterer gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 133—134°, die auffallenderweise in Salzsäure unlöslich sind. Spuren von Nebenprodukt wurden in beiden Fällen beobachtet, aber wegen der geringen Menge nicht weiter untersucht.

Da allgemein ein p-ständiger Substituent eine ähnliche Wirkung ausübt wie ein o-Substituent, wurden im weiteren Verlauf der Arbeit auch zwei p-Oxyketone untersucht. p-Oxyacetphenon gibt mit N-Methylhydroxylamin einen farblosen N-Äther vom Schmelzpunkt 205° (u.Z.), (VIII), Methyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-keton einen schwach gelb gefärbten, vom Schmelzpunkt 225° (IX). Die Oximierung ver-



VIII.



IX.

läuft aber insofern schon weniger glatt, als die Reaktionsprodukte ziemlich stark verunreinigt sind und die Reindarstellung deshalb mit großen Substanzverlusten verbunden ist.

Zur Vervollständigung des experimentellen Materials wurde auch noch ein m-Oxyketon, das m-Oxyacetophenon in den Kreis der experimentellen Untersuchungen einbezogen. Es liefert jedoch, wie von vornherein aus dem allgemeinen Verhalten eines m-ständigen

Substituenten gegenüber solchen in o- und p-Stellung geschlossen werden konnte, keinen N-Äther.

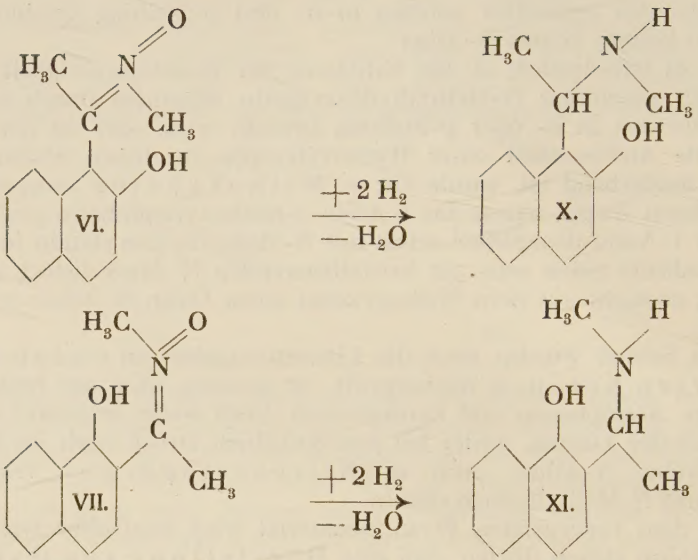
Um zu entscheiden, ob die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit von Ketonen gegenüber N-Methylhydroxylamin allgemein durch einen Substituenten in o- oder p-Stellung bewirkt wird, oder ob nur die spezielle Anwesenheit einer Hydroxylgruppe in diesen Stellungen dafür maßgebend ist, wurde ein o-Methoxyketon untersucht. Für diesen Zweck wurde das 1-Aceto-2-methoxynaphthalin gewählt, da das 1-Aceto-2-naphthol selbst mit N-Methylhydroxylamin in guter Ausbeute einen sehr gut kristallisierenden N-Äther liefert, doch gelang es nicht aus dem Methoxyketon einen Oxim-N-Äther zu erhalten.

Zum Schluß wurden noch die Literaturangaben an unsubstituierten Ketonen nachgeprüft, sie konnten aber nur bestätigt werden. Acetophenon und Benzophenon geben weder in saurer noch in neutraler Lösung, weder bei gewöhnlichem Druck noch im Einschlußrohr, N-Äther, auch m-Nitroacetophenon reagiert nicht mit N-Methylhydroxylamin.

Auf dem vorliegenden Versuchsmaterial wird man ohne weiteres den Schluß ziehen dürfen, daß eine Darstellung von Oxim-N-Äthern aus Ketonen und N-Alkylhydroxylamin im allgemeinen nicht möglich ist. Eine Ausnahme bilden jedoch solche aromatische Ketone, die im aromatischen Kern in o- oder p-Stellung zur Carbonylgruppe eine OH-Gruppe enthalten.

Bei den im Laufe dieser Untersuchungen dargestellten N-Äthern wurde in keinem Fall versucht, sie mit dem durch Alkylierung aus den entsprechenden Oximen erhältlichen N-Äthern zu vergleichen, da dieser Vergleich bereits bei dem Oxim-N-Äther der 1-Aceto-2-oxynaphthoësäure-(3) von J. Meisenheimer und O. Beißwenger[9]) durchgeführt worden war. Doch ist an der N-Äther-Struktur dieser Verbindungen nicht zu zweifeln, dafür sprechen schon die chemischen Eigenschaften, besonders das Verhalten gegen Salzsäure, die eine glatte Spaltung in Keton und N-Methylhydroxylamin bewirkt. Um noch weiter nachzuweisen, daß die Alkylgruppe in diesen Verbindungen direkt mit dem Stickstoffatom verbunden ist, wurden die N-Äther VI und VII der Reduktion unterworfen. Während Zink und Essigsäure sowie Zinn und Salzsäure die beiden Verbindungen in der Kälte unangegriffen lassen, in der Hitze aber weitgehend zersetzen, liefert die katalytische Hydrierung mit Platin-Platinoxydkatalysator nach Adams glatt die entsprechenden sekundären Amine, α-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-α-methylamino-äthan (X) und α-[1-Oxy-naphthyl-(2)]-α-methylamino-äthan (XI). Die Amine konnten allerdings nicht in freiem Zustand, sondern nur als

[9]) l. c.



Pikrate, X auch als Chlorhydrat isoliert werden. Ein Konstitutionsbeweis für die beiden Amine wurde nicht erbracht, jedoch spricht die Erhaltung der Anzahl der Kohlenstoffatome in den Aminen für die direkte Bindung der Alkylgruppe an Stickstoff und damit auch für die angenommene Konstitution.

Beschreibung der Versuche.

I. Einwirkung von N-Methylhydroxylamin auf o-Oxyketone.

1. N-Methyläther des o-Oxy-acetophenoxims.

Phenolacetat. 100 g Phenol werden in ein wenig Essigsäureangydrid gelöst, die Lösung unter Umrühren langsam in 200 g Essigsäureanhydrid, das etwa 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure enthält, eingetragen. Das Gemisch wird bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen gelassen und dann das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Zusatz von Wasser und gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad zersetzt. Das abgeschiedene Öl wird von der wässerigen Essigsäure getrennt, mit Wasser gewaschen und mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung schüttelt man mit verdünnter Kalilauge, wodurch das unveränderte Phenol sowie etwaige Essigsäure entfernt werden, und trocknet sie über Natriumsulfat. Der nach dem Eindampfen des Äthers verbleibende Rückstand wird im Vacuum fraktioniert. Ausbeute: 130 g farbloses Phenolacetat vom Kp.$_{15}$ 84—85°.

o-Oxyacetophenon. Bei den allgemeinen Vorschriften zur Fries'schen Verschiebung wird in der Regel ein großer Überschuß von Aluminiumchlorid und eine sehr lange Reaktionszeit angewandt[10]). K. W. Rosenmund und W. Schnurr[11]) zeigten jedoch, daß vorzügliche Ausbeuten durch Verminderung der Menge des angewandten Aluminiumchlorids und Verkürzung der Reaktionszeit erzielt werden konnten. Nach ihren Angaben entsteht beim Verbacken von 10 g Phenolacetat mit 13 g Aluminiumchlorid bei 165° (½ Stunde) im besten Fall 70% o-Oxyacetophenon. Da höhere Temperatur die Wanderung der Acetylgruppe in die o-Stellung begünstigt[12]), wurde bei unseren Versuchen die Temperatur bis 175° gesteigert. Das gebildete o-Oxyacetophenon wurde durch Wasserdampfdestillation aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt und durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt, Kp_{17} 101—102°. Die Ausbeute an o-Oxyacetophenon betrug jedoch nur 25% der Theorie.

Bei der Wasserdampfdestillation bleibt ein dunkelbraunes Öl zurück, das nach dem Erkalten erstarrt. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man die Substanz in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 107°, die reines p-Oxyacetophenon darstellen. Ausbeute: 60% der Theorie.

N-Methylhydroxylaminchlorhydrat. Nach der Vorschrift von E. Beckmann[13]) erhält man bei der Reduktion des Nitromethans mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid meistens nur Produkte von schlechter Beschaffenheit. Die Vorschrift wurde deshalb in einigen Punkten abgeändert. Während der Reduktion darf die Temperatur + 8° nicht überschreiten; die wässerige Lösung des Chlorhydrats wird nicht auf dem Wasserbad bei gewöhnlichem Druck zur Trockne eingedampft, sondern im Vakuum. Die bei der Abtrennung des Ammoniumchlorids erhaltene alkoholische Lösung des N-Methylhydroxylaminchlorhydrats fällt man nicht mit Äther aus, da hierbei etwas gefärbte schmierige Verunreinigung mitgerissen wird. Zweckmäßig läßt man die konzentrierte alkoholische Lösung bei 0°C stehen, bis die Hauptmenge des Chlorhydrates in langen farblosen Nadeln auskristallisiert ist. Aus der mit Äther verdünnten Mutterlauge erhält man bei längerem Stehenlassen eine zweite Kristallisation. Ausbeute: 50% der Theorie.

Oximierung des o-Oxyacetophenons in neutraler Lösung. 2,2 g Oxyketon (1 Mol.) werden mit 2,7 g N-Methylhydroxylaminchlorhydrat (2 Mol.) in 15 ccm einer alkoholischen Lö-

[10]) z. B. K. Freudenberg und L. Orthner, Ber. **55**, 1749 [1922].
[11]) Ann. **460**, 83 [1928].
[12]) K. W. Rosenmund und W. Schnurr, Ann. **460**, 87 [1928].
[13]) Ann. **365**, 204 [1909].

sung von Natriumäthylat gelöst (5 g metallisches Natrium in absolutem Alkohol gelöst und mit absolutem Alkohol auf 100 ccm aufgefüllt). Man erhitzt das Reaktionsgemisch am Rückflußkühler auf dem siedenden Wasserbad, wobei sofort eine Ausscheidung von Natriumchlorid erfolgt. Nach vierstündigem Kochen wird die anfangs fast farblose Flüssigkeit allmählich gelb. Man nimmt den Rückflußkühler ab, setzt das Erhitzen solange fort, bis der größte Teil des Alkohols verdampft ist, und gibt zu dem Reaktionsgemisch so viel kaltes Wasser, daß das abgeschiedene Natriumchlorid in Lösung geht. Das auf dem Boden des Kolbens sich sammelnde Öl wird mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit 30 ccm n-Salzsäure mehrmals durchgeschüttelt, wobei der N-Äther in die Salzsäure geht, während das unveränderte Oxyketon im Äther bleibt. Da der N-Äther durch Salzsäure zersetzt werden kann, müssen die ätherische Lösung sowie die Salzsäure eiskalt sein, und das Ausschütteln muß möglichst rasch geschehen. Die Salzsäurelösung läßt man aus dem Scheidetrichter in einen kleinen Überschuß von eiskalter n-Sodalösung fließen. Der wieder als Öl sich abscheidende N-Äther wird ausgeäthert und die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt ein gelbes Öl zurück, das beim Reiben mit einem Glasstab bald erstarrt. Ausbeute 0,4 g (15 % der Theorie). Zur Reinigung wird das Rohprodukt in Petroläther (Kp. 40—60 °) gelöst und im Dunkeln stehen gelassen. Der N-Äther kristallisiert in kleinen weißen Täfelchen vom Schmelzpunkt 89—90 °, die im Tageslicht bald rosa, dann rot und schließlich dunkelrot werden. Aus Schwefelkohlenstoff kristallisiert der N-Äther in dünnen rhombischen Tafeln, gelegentlich in großen rhombischen Säulen, die dunkelbraun gefärbt sind. In Alkohol und Äther ist die Substanz sehr leicht, in Wasser schwer löslich. Durch starke Salzsäure wird der N-Äther sehr leicht gespalten. Wenn eine kleine Probe in einem Reagenzglas mit kalter Salzsäure versetzt wird, so löst sich die Substanz sogleich klar auf; wird die Lösung aber einmal erhitzt und wieder abgekühlt, so tritt eine Trübung ein, die durch Zusatz von mehr Salzsäure nicht mehr in Lösung gebracht werden kann.

Eine alkoholische Lösung des N-Äthers gibt mit einem Tropfen Ferrichloridlösung eine violette Färbung.

0,1261 g Subst.: 0, 2989 g CO_2 und 0,0785 g H_2O. — 0,1116 g Subst.: 8,6 ccm trockn. N (17 °, 742 mm).

$C_9H_{11}O_2N$	(165,10)	Ber.	C 65,41	H 6,72	N 8,49.
		Gef.	C 64,65	H 6,97	N 8,86.

Oximierung des o-Oxyacetophenons in essigsaurer Lösung. 2,2 g Oxyketon werden in 15 ccm absolutem

Alkohol gelöst, und die Lösung nach Zugabe von 2,7 g N-Methylhydroxylaminchlorhydrat und 2,9 g wasserfreiem Natriumacetat am Rückflußkühler auf dem Wasserbad 4 Stunden gekocht. Die ursprünglich farblose Flüssigkeit hat sich nach dieser Zeit gelb gefärbt. Wenn man das Reaktionsgemisch filtriert und die gelbe Alkohol-Eisessiglösung längere Zeit stehen läßt, kristallisieren gelbe glänzende Nadeln aus. Zweckmäßiger verfährt man aber folgendermaßen: Man dampft den Alkohol soweit ab, daß noch keine dunkeln Abscheidungen eintreten und gibt so viel Wasser zu, daß das abgeschiedene Natriumchlorid und etwas überschüssiges Natriumacetat in Lösung gehen, wobei sich gleichzeitig ein grüngelber Niederschlag und ein dunkles Öl abscheiden. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat mit dem Öl genau so behandelt wie bei der Oximierung in neutraler Lösung. Es ist nur notwendig vor dem Ausäthern die Essigsäure mit verdünnter Sodalösung zu neutralisieren. Ausbeute: 0,3 g (11 % der Theorie).

Der abfiltrierte Niederschlag wird auf Ton abgepreßt und aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Schöne gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 196°, Ausbeute 0,05 g. Die Substanz ist sehr beständig, löst sich weder in Salzsäure noch in Natronlauge; eine alkoholische Lösung gibt mit Ferrichloridlösung keine Färbung.

4,506 mg Subst.: 11,856 mg CO_2 u. 2,490 mg H_2O — 2,989 mg Subst.: 0,266 ccm trockn. N (21°, 768 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ (268,14) Ber. C 71,61 H 6,02 N 10,45.
Gef. C 71,76 H 6,18 N 10,44.

Molekulargewichtsbestimmung nach K. Rast: 0,0101 g Substanz in 0,2252 g Campher (Smp. 173°) ergaben eine Schmelzpunktsdepression von 6,5°.

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 268,14. Gef. N 276.

2. N-Methyläther des 2-Oxy-5-methyl-acetophenoxims.

p-Kresolacetat. J. Thiele und E. Winter[14]) gewannen diese früher als gelbes Öl geschriebene[15]) Substanz als farbloses Öl vom Kp. 208—209° durch Behandeln von p-Kresol mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von ein paar Tropfen konzentrierter Schwefelsäure „in der üblichen Weise".

In 40 g Essigsäureanhydrid, die 4 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure enthalten, wird eine Lösung von 20 g p-Kresol in ein wenig Essigsäureanhydrid unter Kühlung eingetragen. Nach 40-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur zersetzt man das Reaktionsgemisch mit Wasser und fraktioniert das abgeschiedene Öl im Vakuum. Aus-

[14]) Ann. **311**, 356 [1900].
[15]) E. Fuchs, Ber. **2**, 626 [1869].

beute 22 g farbloses Öl vom Kp.$_{23}$ 108—110°. Die gleiche Ausbeute erhält man, wenn das Gemisch 2 Stunden gekocht wird.

o-Aceto-p-Kresol.

1. Darstellung in Nitrobenzollösung nach der allgemeinen Vorschrift zur Esterumlagerung in Nitrobenzol von K. W. Rosenmund und W. Schnurr[16]).

a) *Bei gewöhnlicher Temperatur.* In 120 g frisch destilliertes Nitrobenzol werden erst 20 g p-Kresolacetat und dann unter Eiskühlung 15 g pulverisiertes wasserfreies Aluminiumchlorid portionsweise eingetragen. Das Aluminiumchlorid geht beim Umschütteln leicht in Lösung. Nach 40-stündigem Stehen hat die anfangs gelbe Lösung sich orange gefärbt. Die entstandene Aluminiumkomplexverbindung wird dann mit Eis und Salzsäure zersetzt, wobei man eine Emulsion erhält, die sich beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbad in zwei Schichten trennen läßt. Zur besseren Trennung der Schichten wird Äther zugegeben und dann die Äther-Nitrobenzollösung von der wässerigen Schicht abgetrennt und mit 7,5%iger Kalilauge ausgezogen. Der alkalische Auszug wird nochmals mit Äther geschüttelt, um mitgerissenes Nitrobenzol zu entfernen und dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Das Oxyketon scheidet sich als braunes Öl ab, das erst nach längerem Stehen bei 0° erstarrt. Um das Oxyketon sofort fest zu erhalten, verfährt man vorteilhafter folgendermaßen: Die alkalische Lösung wird mit so viel Säure versetzt, daß gerade eine leichte Trübung entsteht. Beim Stehen in Eis scheidet sich das Oxyketon als feste Substanz aus der Lösung ab. Der Niederschlag wird abgesaugt und die Mutterlauge erneut mit Salzsäure bis zur beginnenden Trübung angesäuert usw., bis die Hauptmenge des Oxyketons als feste Substanz abgeschieden ist. Die letzte Ausscheidung besteht nur noch aus unbrauchbaren Schmieren. Durch Umkristallisieren aus Methylalkohol erhält man das Oxyketon in schwach grün gefärbten flachen Nadeln vom Smp. 50° in Übereinstimmung mit der Literatur[17]). Ausbeute: 44 g (22 % der Theorie).

b) *Bei 160—170°.* Eine Lösung von 6 g p-Kresolacetat in 30 g Nitrobenzol wird mit 7 g Aluminiumchlorid versetzt und in einem Ölbad 1 Stunde auf 160—170° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird wie oben weiter verarbeitet. Von der Äther-Nitrobenzollösung destilliert man den Äther ab und entfernt nach Zusatz von viel Kalilauge das Nitrobenzol durch Wasserdampfdestillation. Aus der alkalischen Lösung wird das Oxyketon mit verdünnter Salzsäure abgeschieden. Ausbeute sehr schlecht, etwa 0,5 g (8 % der Theorie). Bei der Wasser-

[16]) Ann. **460**, 77 [1928].
[17]) K. Auwers, Ann. **364**, 166 [1909].

dampfdestillation geht merkwürdigerweise immer etwas Oxyketon mit über, obwohl der Inhalt des Destillierkolbens dauernd stark alkalisch bleibt.

II. Durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid ohne Lösungsmittel[18]). 6 g p-Kresol werden unter Eiskühlung mit 8 g Aluminiumchlorid versetzt, das Gemisch wird in einem Rundkolben mit Steigrohr im Ölbad auf 120° erhitzt. Zuerst sublimiert etwas Aluminiumchlorid, dann schäumt die orange, zähe Masse auf. Nach etwa 10 Minuten hört diese Erscheinung auf, nach weiteren 2 Minuten nimmt man den Kolben aus dem Ölbad heraus und läßt abkühlen. Die Reaktionsmasse wird zerkleinert und in ein Gemisch von Eis und Wasser eingetragen, wobei sich ein farbloses Öl abscheidet, das nach Zugabe eines Impfkristalls beim Stehen in Eis allmählich kristallisiert. Ausbeute: 3,6 g (60 % d. Th.)[19]), sie steht weit hinter der von Rosemund und Schurr angegebenen (90 %) zurück. Die schlechte Ausbeute kann vielleicht darin begründet sein, daß kein frisch sublimiertes Aluminiumchlorid angewandt wurde.

Oximierung des o-Aceto-p-kresols (2-Oxy-5-methyl-acetophenons) in neutraler Lösung. In ein Gemisch von 2,2 g N-Methylhydroxylaminchlorhydrat (2 Mol.) und 15 ccm alkoholischer Natriumäthylatlösung (4,06 g metallisches Natrium in absolutem Alkohol gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt) werden 2 g o-Aceto-p-Kresol (1 Mol.) eingetragen, das Gemisch wird auf dem Wasserbad 5 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dann destilliert man die Hauptmenge des Alkohols ab, nimmt mit Wasser auf und äthert das sich abscheidende Öl aus. Die eiskalte ätherische Lösung schüttelt man mit eiskalter n·Salzsäure aus und läßt die salzsaure Lösung sofort in kalte Sodalösung einlaufen. Der abgeschiedene N-Äther wird wieder in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein dickes Öl zurück, das beim Reiben mit einem Glasstab rasch erstarrt. Beim Umkristallisieren aus Petroläther (Kp. 75—95°) erhält man farblose Kriställchen vom Smp. 123—124°. Ausbeute 0,8 g (34 % der Theorie).

0,1324 g Subst.: 0,3259 g CO_2 u. 0,0893 g H_2O — 0,1493 g Subst.: 10,6 ccm trockn. N (18,5° 735 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N$ (179,11)	Ber.	C 67.02	H 7,31	N 7,82.
	Gef.	C 67,13	H 7,55	N 8,04.

Der N-Äther ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser, mit Ferrichlorid gibt er eine violette Färbung. Die farblosen

[18]) K. W. Rosenmund und W. Schnurr, Ann. **460**, 83 [1928]; keine ausführliche Angaben.

[19]) In einem anderen Versuch 65 %.

Kristalle werden im Tageslicht bräunlichrot, die Verfärbung tritt jedoch nicht so rasch auf wie bei dem N-Äther des o-Oxyacetophenonoxims und ist auch viel weniger intensiv.

Oximierung des o-Aceto-p-kresols in essigsaurer Lösung. 2 g o-Aceto-p-kresol werden mit 2,2 g N-Methylhydroxylaminchlorhydrat und 2,2 g wasserfreiem Natriumacetat in 15 ccm absolutem Alkohol am Rückflußkühler auf dem Wasserbad 5 Stunden gekocht, dann wird die Flüssigkeit eingeengt und mit Wasser versetzt, wobei sich eine gelbe feste Substanz abscheidet, die abgesaugt und getrocknet wird (Nebenprodukt). Das Filtrat, das N-Äther und unverändertes Oxyketon enthält, neutralisiert man mit Sodalösung und arbeitet es in der oben beschriebenen Weise auf. Ausbeute: 0,3 g N-Äther (13 % der Theorie) und 0,025 g Nebenprodukt.

Das Nebenprodukt läßt sich gut aus Alkohol umkristallisieren und bildet feine gelbe Nadeln vom Smp. 223 °. Es zeigt eine große Ähnlichkeit mit dem Nebenprodukt, das bei der Oximierung des o-Oxyacetophenons entsteht, es ist nämlich in Salzsäure und Natronlauge unlöslich und seine alkoholische Lösung gibt mit wässrigem Ferrichlorid ebenfalls keine Färbung. Die Analyse ergab keine sehr gut stimmenden Werte.

$C_{18}H_{20}O_2N_2$ (296.17) Ber. C 72,92 H 6,81 N 9,46.
Gef. C 73,65 H 7,22 N 9,71.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast.
0,0108 g Substanz in 0,2027 g Campher (Smp. 173 °) ergaben eine Schmelzpunktdepression von 7 °.
$C_{18}H_{20}O_2N_2$ Ber. 296,17 Gef. 304.

3. N-Methyläther des Methyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-ketoxims.

β-Naphtholacetat. 15 g β-Naphtol werden portionsweise in 20 g Essigsäureanhydrid, die 15 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure enthalten, eingetragen; das Naphthol geht unter Wärmeentwicklung in Lösung. Die braune Lösung scheidet bei Zimmertemperatur nach etwa ¼ Stunde Kristalle von Acetat ab und ist nach ein paar Stunden zu einem Kristallbrei erstarrt. Die Masse wird mit viel Wasser versetzt, etwas auf dem Wasserbad erwärmt und durch Dekantieren mit Wasser gewaschen. Etwa noch vorhandenes Naphthol entfernt man durch Waschen mit verdünnter Kalilauge, saugt das Rohprodukt ab, wäscht es mit Wasser und kristallisiert es schließlich aus verdünntem Alkohol um. Feine weiße Nadeln vom Smp. 70 °, Ausbeute: 19 g (98 % der Theorie).

Will man rasch zum Ziel kommen, so kann man auch vom Umkristallisieren ganz Abstand nehmen. Das mit Wasser gewaschene Rohprodukt wird geschmolzen, und nach dem Erstarren wird das

Wasser abgegossen. Das so erhaltene Produkt hat einen Schmelzpunkt vom 68—69°, ist ganz farblos und für die Weiterverarbeitung rein genug.

1-Aceto-2-naphthol. Nach der verbesserten Fries'schen Vorschrift[20]) mit einigen Abänderungen[21]). 20 g β-Naphtholacetat werden auf dem Wasserbad in 20 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, die Lösung wird unter Kühlung mit 20 g Aluminumchlorid versetzt. Das Lösungsmittel wird darauf abdestilliert und der Rückstand im Ölbad ¼ Stunde bei 170° verbacken. Man reinigt das entstandene Oxyketon über sein Natriumsalz und kristallisiert aus Petroläther um. Smp. 64°, wie angegeben. Ausbeute: 14,5 g (73 % der Theorie).

Ein Umlagerungsversuch in Nitrobenzol ergab nur eine Ausbeute von 25 % der Theorie.

Oximierung des 1-Aceto-2-naphthols (Methyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-ketons) in neutraler Lösung. 1,8 g N-Methylhydroxylaminchlorhydrat und 2 g 1-Aceto-2-naphthol werden in 15 ccm alkoholischer Natriumäthylatlösung (3,3 g metallisches Natrium in absolutem Alkohol gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt) eingetragen, das Gemisch wird am Rückflußkühler 4 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Dann dampft man aus der dunkler gewordenen Flüssigkeit den Alkohol ab, nimmt mit Wasser auf, kühlt auf 0° ab und säuert mit verdünnter Salzsäure an. Das unveränderte Oxyketon kristallisiert aus und wird abfiltriert. Das Filtrat wird mit Sodalösung alkalisch gemacht und im Eisschrank über Nacht stehen gelassen, die Hauptmenge des N-Äthers ist dann abgeschieden. Ausbeute: 1,2 g (52 % der Theorie). Aus der Mutterlauge erhält man nach längerem Stehen noch eine kleine Menge Kristalle. Aus Methylalkohol umkristallisiert schmilzt die Substanz bei 224—225°.

0,1354 g Subst.: 0,3599 g CO_2 und 0,0760 H_2O — 0,1225 g Subst.: 6,9 ccm trockn. N (16°, 740 mm).

$C_{13}H_{13}O_2N$ (215,11)	Ber.	C 72,52	H 6,09	N 6,51
	Gef.	C 72,49	H 6,28	N 6,48

Der N-Äther ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Wasser und in Sodalösung, aber schwer in Äther. Gegen Salzsäure ist dieser N-Äther viel weniger empfindlich als die beiden oben beschriebenen, man kann ihn bei gewöhnlicher Temperatur in 2 n · Salzäure auflösen und wieder mit Sodalösung ausfällen, ohne daß eine merkbare Zersetzung eintritt. Ferner ist dieser N-Äther ausgezeichnet durch seine gute Kristallisationsfähigkeit, große wohlgebildete Kristalle sind leicht aus Methylalkohol zu erhalten. Kleine Kristalle sind farblos, große färben sich aber leicht braun.

---

[20]) K. Fries und H. Ehlers, Ber. **56**, 1305 [1923].
[21]) Vgl. K. W. Rosenmund und W. Schnurr, Ann. **640**, 87 [1928].

Mit Ferrichlorid gibt die Substanz eine grünbraune Färbung.

Oximierung des 1-Aceto-2-naphthols in essigsaurer Lösung. 2 g Oxyketon werden mit 1,8 g N-Methylhydroxylaminchlorhydrat und 1,8 g wasserfreiem Natriumacetat in 15 ccm absolutem Alkohol 4 Stunden gekocht. Nach dem Verdampfen des Alkohols und Zugabe von Wasser scheiden sich Spuren einer braun gefärbten Substanz ab, die abfiltriert wird. Da die filtrierte Lösung praktisch kein unverändertes Oxyketon mehr enthält(eine mit viel Wasser entstehende Trübung geht mit verdünnert Salzsäure wieder in Lösung), wird sie unter Kühlung direkt mit Sodalösung alkalisch gemacht und wie oben weiterverarbeitet. Ausbeute: 2 g Rohprodukt (86 % der Theorie).

4. N-Methyläther des Methyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-ketoxims.

α-Naphtholacetat. Das Acetat wird aus α-Naphthol und Essigsäureanhydrid nach demselben Verfahren wie das β-Naphtholacetat dargestellt. Quantitative Ausbeute an Rohprodukt vom Smp. 44°, das reine Acetat schmilzt bei 46°.

2-Aceto-1-naphthol. a) *Nach der Fries'schen Methode*[22] *unter Berücksichtigung einer verbesserten Vorschrift*[23] *für die Umlagerung des β-Naphtholacetats.* 10 g α-Naphtholacetat werden in 20 ccm Schwefelkohlenstoff unter gelindem Erwärmen gelöst und mit 10 g Aluminiumchlorid versetzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Ganze im Ölbad 4 Stunden auf 125° erhitzt. Man zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eis und Salzsäure, wäscht es mit Wasser durch Dekantieren und behandelt es schließlich auf dem Wasserbad mit Natronlauge. Die alkalische Lösung wird heiß filtriert, nach dem Erkalten kristallisiert das Natriumsalz des Oxyketons als strohgelbes kristallinisches Pulver aus. Man saugt den Niederschlag ab, löst ihn in Wasser und scheidet das Oxyketon aus der wässerigen Lösung durch Ansäuern ab. Ausbeute 1,5 g (15 % der Theorie)[24]. Aus Methylalkohol umkristallisiert schmilzt die Substanz bei 98—99°.

Aus der Mutterlauge des Natriumsalzes erhält man durch Zusatz von konzentrierter Natronlauge eine schmierige Fällung, die nicht weiter verarbeitet wurde.

b) *Nach der allgemeinen Vorschrift für die Umlagerung durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid ohne Lösungsmittel von Rosenmund und Schnurr*[25]*).* 10 g α-Naphthol werden mit 10 g Alu-

[22]) K. Fries, Ber. **54**, 711 [1921].
[23]) K. Fries und H. Ehlers, Ber. **56**, 1305 [1923].
[24]) In der Literatur wird die Ausbeute zu 50 % „im besten Fall" angegeben. Nach der Witt'schen Vorschrift soll man 80 % Ausbeute bekommen.
[25]) Ann. **460**, 78 [1928].

miniumchlorid wie unter a) behandelt, mit der Abänderung, daß die Reaktionszeit auf ¼ Stunde herabgesetzt und dafür die Temperatur auf 140° gesteigert wird. Das über das Natriumsalz gereinigte Oxyketon wird zur weiteren Reinigung noch mit Wasserdampf destilliert. Ausbeute: 5 g (50 % der Theorie), Smp. 99—100°.

O. N. Witt[26]), der zuerst dieses Acetonaphthol durch Kochen des α-Naphthols mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid erhielt, gab den Smp. zu 101—103° an. Um möglichst reine Substanz zu bekommen, wurde das nach der Fries'schen Verschiebung erhaltene Produkt im Vacuum (Metallbad, Säbelkolben) und dann mit Wasserdampf destilliert und schließlich noch aus Methylalkohol umkristallisiert. Es gelang aber nicht den Schmelzpunkt über 100° zu bringen. Die von A. Hantzsch[27]) beschriebene Erscheinung, daß die Lösung in Ligroin im Gegensatz zu anderen Lösungen farblos ist, konnte nicht deutlich beobachtet werden, da verdünnte Lösungen sowieso nur schwach gefärbt sind.

Oximierung des 2-Aceto-1-naphthols (Methyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-ketons) in neutraler Lösung. 1,8 g N-Methylhydroxylaminchlorhydrat und 2 g 2-Aceto-1-naphthol werden in 15 ccm alkoholischer Natriumäthylatlösung (3,3 g metallisches Natrium in absolutem Alkohol gelöst und auf 100 ccm ausgefüllt) eingetragen. Das Gemisch wird am Rückflußkühler 4 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Das abgeschiedene Natriumchlorid kann man entweder durch Zusatz von Wasser in Lösung bringen oder einfach durch Filtrieren entfernen. Aus der stark mit Wasser verdünnten Lösung scheidet sich ein Öl ab, das bald zu einer gelben kristallinischen Masse erstarrt. Ausbeute: 2 g Rohprodukt vom Smp. 130° (86 % der Theorie). Aus Methylalkohol kristallisiert die Substanz in gelben langen Nadeln vom Smp. 133—134°. Beim Umkristallisieren wird eine Spur einer braunen in Methylalkohol wesentlich schwerer löslichen Substanz abfiltriert, wegen der kleinen Menge aber nicht weiter untersucht.

Oximierung des 2-Aceto-1-naphthols in essigsaurer Lösung. 2 g Oxyketon, 1,8 g N-Methylhydroxclaminchlorhydrat und 1,8 g wasserfreies Natriumacetat werden mit 10 ccm absolutem Alkohol 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt (Rückflußkühler), dann wird der Alkohol zum größten Teil verdampft und so viel Wasser zugegeben, daß das Natriumchlorid und das Natriumacetat in Lösung gehen, ohne daß ein Öl gleichzeitig gefällt wird. Beim Stehenlassen fällt eine geringe Menge einer braunen Substanz aus, die abfiltriert wird. Die filtrierte Lösung wird mit Wasser stark verdünnt und scheidet dann beim Stehen gelbe Nadeln ab, die bei 133° schmelzen. Ausbeute: 1,5 g (65 % der Theorie).

[26]) Ber. **47**, 3219 [1914].
[27]) Ber. **39**, 3096 [1906].

Durch weiteres Verdünnen der Mutterlauge mit Wasser und längeres Stehenlassen erhält man eine zweite Kristallisation, die ziemlich unrein ist.

Die hellgelben Kristalle werden beim Aufbewahren etwas dunkler. Nach mehrstündigem Stehen im direkten Sonnenlicht wird die Substanz nur oberflächlich braun gefärbt.

Das Verhalten dieses N-Äthers gegen Salzsäure und Natronlauge ist sehr merkwürdig. Die Substanz zeigt im Gegensatz zu den anderen N-Äthern eine sehr geringe Löslichkeit in Salzsäure. Wenn man eine kleine Probe in einem Reagenzglas mit verdünnter oder konzentrierter Salzsäure versetzt und umschüttelt, tritt keine Lösung ein, erhitzt man die Salzsäure zum Sieden, so schmilzt die Substanz zusammen, ohne jedoch in Lösung zu gehen und erstarrt nach dem Erkalten wieder. Die erstarrte Probe besitzt einen Schmelzpunkt von 100° (unscharf), eine Mischprobe mit reinem N-Äther schmilzt bei 95°, während eine solche mit 2-Aceto-1-naphthol keine nennenswerte Änderung im Schmelzpunkt hervorruft. Beim Erhitzen mit Salzsäure tritt also Spaltung in Keton und N-Methylhydroxylamin ein. Der N-Äther löst sich leicht in Natronlauge, die Lösung bleibt auch beim Kochen und nach dem Abkühlen klar. Eine Fällung tritt dagegen ein, wenn man die Lösung mit Salzsäure ansäuert. Die gefällte Substanz schmilzt bei ca. 85°, der Schmelzpunkt der Mischprobe mit 2-Aceto-1-naphthol ist ca. 92°, der mit reinem N-Äther ca. 115—120°. Der Alkali bewirkt also hier wahrscheinlich eine teilweise Spaltung des N-Äthers in Keton.

In Äther ist die Substanz ziemlich schwer löslich, eine alkoholische Lösung gibt mit Ferrichlorid eine grünblaue Färbung.

0,1389 g Subst.: 0,3701 g CO_2 u. 0,0781 g H_2O — 0,1500 g Subst.: 8,8 ccm trockn. N. (19,5°, 737 mm).

$C_{13}H_{13}O_2$ (215,11)	Ber.	C 72,52	H 6,09	N 6,51
	Gef.	C 72,67	H 6,29	N 6,64

II. Einwirkung von N-Methylhydroxylamin auf p-Oxyketone.

1. N-Methyläther des p-Oxyacetophenonoxims.

p-Oxyacetophenon. Nach Rosenmund und Schnurr[28]) soll man beim Verbacken von Phenolacetat mit Aluminiumchlorid im besten Fall 70 % o-Oxyacetophenon erhalten. Bei unseren Versuchen zur Gewinnung des o-Oxyacetophenons entstanden nur 25 % o-Oxyketon, daneben jedoch 60 % p-Oxyacetophenon. Aus verdünntem

[28]) Ann. **460**, 88 [1928].

Alkohol umkristallisiert schmilzt letzteres bei 108°, der in der Literatur [29]) angegebene Schmelzpunkt 112° scheint zu hoch zu sein.

Oximierung des p-Oxyacetophenons in neutraler Lösung. 2 g Oxyketon werden mit 2,4 g N-Methylhydroxylaminchlorhydrat in 20 ccm einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat (3,3 g metallisches Natrium in absolutem Alkohol gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt) 5 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das abgeschiedene Natriumchlorid wird abfiltriert, die filtrierte klare Lösung auf dem Wasserbad eingeengt und dann in Kältemischung stehen gelassen, worauf sich langsam farblose Kriställchen abscheiden. Ausbeute: 1,3 g Rohprodukt vom Smp. 192° (54 % der Theorie). Das Rohprodukt muß noch wiederholt aus Methylalkohol umkristallisiert werden, bis es einenn konstanten Schmelzpunkt von 205° (u. Z.) zeigt.

0,1256 g Subst.: 0,3004 g CO_2 u. 0,0776 g H_2O — 0,1377 g Subst.: 10,6 ccm N (20°, 733 mm).

$C_9H_{11}O_2N$ (165,10)	Ber.	C 65,41	H 6,72	N 8,49
	Gef.	C 65,23	H 6,91	N 8,65

Die Substanz ist in Äther schwer löslich, so daß sie aus einer alkoholischen Lösung mit Äther gefällt werden kann, dagegen ist die Löslichkeit in Wasser beträchtlich. Eine wässrige Lösung gibt mit Ferrichlorid eine braunrote Färbung. Der N-Äther löst sich in Salzsäure sowie in Natronlauge spielend.

Oximierung des p-Oxyacetophenons in essigsaurer Lösung. 2 g Oxyketon werden in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst, die Lösung wird nach Zusatz von 2,4 g N-Methylhydroxylaminchlorhydrat und 2,4 g wasserfreiem Natriumacetat 5 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, filtriert, eingeengt, dann mit Sodalösung neutralisiert und mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformlösung zieht man mit kalter Salzsäure aus und läßt den salzsauren Auszug in einen kleinen Überschuß von Sodalösung fließen, die entstandene trübe Lösung wird dann wieder mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms bleibt ein gelbes Öl zurück, das erst nach einigen Tagen zu einer zähen Masse wird, die mit sehr feinen Kriställchen durchsetzt ist. Da sich nur eine kleine Menge Substanz kristallinisch abschied und diese schwierig aus dem zähen Öl zu isolieren war, wurde sie nicht weiter untersucht.

2. N-Methyläther des Methyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-ketoxims.

1-Aceto-4-naphthol wurde durch Fries'sche Verschiebung aus α-Naphtholacetat dargestellt. Da man die Acetylgruppe in

[29]) E. Vongerichten, Ann. **318**, 132 [1901].

die p-Stellung wandern lassen will, muß die Umlagerung bei niedriger Temperatur ausgeführt werden. 27 g α-Naphtholacetat werden in 150g firsch destilliertem Nitrobenzol gelöst, zu der Lösung werden 25 g fein pulverisiertes Aluminiumchlorid zugegeben und durch leichtes Umschütteln in Lösung gebracht. Die braune Lösung der Komplexverbindung wird bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen gelassen und dann mit Eis und verdünnter Salzsäure zersetzt. Man klärt die entstandene Emulsion durch Erwärmen auf dem Wasserbad, gibt viel Äther zu, trennt die Äther-Nitrobenzollösung von der wässrigen Schicht ab und zieht letztere nochmals mit Äther aus. Aus den vereinigten Äther-Nitrobenzolauszügen wird nach dem Verdampfen des Äthers und nach Zugabe von Natronlauge das Nitrobenzol mit Wasserdampf abdestilliert und die alkalische Lösung nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der entstandene schmutziggraue Niederschlag wird abgesaugt und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute 22 g. Smp. ca. 150°. Zur weiteren Reinigung destilliert man das Rohprodukt im Vakuum (Metallbad, Säbelkolben), bei 205—215° geht eine gelb gefärbte Substanz über. Die Trennung der o- und p-Verbindung durch Wasserdampfdestillation gelingt in diesem Fall nicht, da die o-Verbindung zu wenig flüchtig ist. Man kocht daher die im Vakuum destillierte Substanz mit etwa 100 ccm Toluol aus und saugt nach dem Erkalten das ungelöste und wieder abgeschiedene 1-Aceto-4-naphthol ab. Smp. 198°, in Übereinstimmung mit O. N. Witt und O. Braun[30]), Ausbeute 6 g (20 % der Theorie). Zur Gewinnung des o-Oxyketons wird die Mutterlauge in einer Schale zur Trockne verdampft, der Rückstand ist nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol bereits rein. Ausbeute: 7 g (26 % der Theorie).

Nach Beendigung dieser Versuche erschien eine systematische Arbeit über die Fries'sche Umlagerung der α-Naphtholester von H. Lederer[31]). Der Verfasser führte die Umlagerung in Nitrobenzol bei 0° aus und verwandte zur Trennung der o- und p-Verbindung Benzol, er erhielt auf diese Weise 42 % p-Oxyketon neben 16 % o-Verbindung.

Oximierung des 1-Aceto-4-naphthols (Methyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-ketons) in neutraler Lösung. 1 g Oxyketon und 0,9 g N-Methylhydroxylaminchlorhydrat werden in 7,5 ccm alkoholischer Natriumäthylatlösung (3,3 g metallisches Natrium in absolutem Alkohol gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt) gelöst, die Lösung wird 2 Stunden auf dem Wasserbad am Rück-

[30]) Ber. **47**, 3228 [1914].
[31]) Journ. prakt. Chem. [2], **135**, 49 [1932].

flußkühler gekocht, dann eingeengt und mit so viel Wasser versetzt, daß das abgeschiedene Natriumchlorid gerade in Lösung geht. Ein Überschuß von Wasser ist zu vermeiden. Man säuert die abgekühlte Lösung mit kalter verdünnter Salzsäure an, filtriert das abgeschiedene Oxyketon ab und neutralisiert die salzsaure Lösung unter Kühlung mit Sodalösung, worauf nach einigem Stehen der N-Äther auskristallisiert. Ausbeute: 0,7 g Rohprodukt vom Smp. 225° (61 % der Theorie), 0,2 g Oxyketon wurden unverändert zurückerhalten.

Bei einem anderen Versuch wurde die Reaktionszeit auf 6 Stunden erhöht. Die ziemlich dunkel gefärbte Reaktionsflüssigkeit enthält kein unverändertes Oxyketon mehr. Die Ausbeute an N-Äther betrug 0,9 g, die Substanz war jedoch sehr unrein.

Oximierung des 1-Aceto-4-naphthols in essigsaurer Lösung. 1 g Oxyketon und 0,9 g N-Methylhydroxylaminchlorhydrat werden in 6 ccm absolutem Alkohol gelöst, nach Zusatz von 0,9 g wasserfreiem Natriumacetat wird das Gemisch zwei Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad gekocht, dann eingeengt, mit Wasser versetzt, mit Sodalösung neutralisiert und mit etwa dem zehnfachen Volumen Äther gründlich ausgeäthert. Die ätherische Lösung zieht man mit Salzsäure aus und läßt die salzsaure Lösung in die äquivalente Menge Sodalösung einfließen, ein Überschuß an Sodalösung ist zu vermeiden, da der N-Äther darin merklich löslich ist. Aus der neutralisierten Lösung kristallisieren 0,7 g N-Äther vom Smp. 227° aus.

Anstatt Äther kann auch Chloroform zum Ausschütteln des N-Äthers gebraucht werden, man kommt auf diese Weise mit weniger Lösungsmittel aus.

Die Darstellung des N-Äthers kann noch vereinfacht werden, indem man aus dem Reaktionsgemisch das unveränderte Keton durch Ansäuern der Lösung abscheidet, filtriert und aus der filtrierten Lösung den N-Äther durch Neutralisieren der Lösung in Freiheit setzt. Ausbeute: 1 g Rohprodukt vom Smp. 225° aus 1 g Oxyketon (86 % d. Th.).

Der N-Äther ist leicht löslich in Alkohol, aber nicht in Äther. Die alkoholische Lösung gibt mit einem Tropfen Ferrichloridlösung eine rotbraune Färbung, die bei Zusatz von Wasser in Violett umschlägt. Aus Methylalkohol wiederholt umkristallisiert schmelzen die schwach gelb gefärbten Kristalle bei 238° (u. Z.).

0,1132 g Subst.: 0,3001 g CO_2 u. 0,0644 g H_2O — 0,1207 g Subst.: 7,2 ccm trockn. N (19°, 731 mm).

$C_{13}H_{13}O_2N$ (215,11)	Ber.	C 72,52	H 6,09	N 6,51
	Gef.	C 72,30	H 6,37	N 6,71

III. Negative Oximierungsversuche.

1. Einwirkung von N-Mthylhydroxylamin auf Acetophenon und Benzophenon.

1. Acetophenon. 1 g Acetophenon (1 Mol.) wird in 5 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 1,4 g N-Methylhydroxylaminchlorhydrat (2 Mol.) und 1,4 g wasserfreiem Natriumacetat (2 Mol.) versetzt. Man erhitzt das Gemisch auf dem Wasserbad am Rückflußkühler 8 Stunden zum Sieden, filtriert von dem abgeschiedenen Natriumchlorid ab, engt das Filtrat ein und versetzt mit Wasser, wobei sich ein Öl abscheidet. Man äthert das Öl aus, trocknet die ätherische Lösung über Natriumsulfat, verdampft sie und läßt den öligen Rückstand bei 0° stehen. Da das Öl selbst nach langer Zeit nicht erstarrt, wird es durch Wasserdampfdestillation gereinigt und als Acetophenon identifiziert.

1 g Acetophenon (1 Mol.) wird mit 0,7 g N-Methylhydroxylaminchlorhydrat (1 Mol.), 0,7 g wasserfreiem Natriumacetat (1 Mol.) und 5 ccm absolutem Alkohol im Einschlußrohr 36 Stunden auf 100° erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukt erhält man nach Abfiltrieren des Natriumchlorids, Einengen des Filtrats und Zusatz von Wasser ein Öl, das bei 0° nach mehreren Stunden nicht erstarrt. Bei der Wasserdampfdestillation geht die Hauptmenge des Öls als unverändertes Keton über, während etwas harzige Substanz zurückbleibt.

2. Benzophenon. a) *in essigsaurer Lösung.* 2 g Benzophenon (1 Mol.) werden in 15 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit 1,8 g N-Methylhydroxylaminchlorhydrat (2 Mol.) und 1,8 g wasserfreiem Natriumacetat (2 Mol.) versetzt und auf dem Wasserbad am Rückflußkühler 5 Stunden gekocht. Nach dem Einengen des Reaktionsgemisches und Zusatz von Wasser scheidet sich ein dunkles Öl ab, das nach dem Neutralisieren mit Sodalösung mit Äther ausgeschüttelt wird. Die ätherische Lösung zieht man mit Salzsäure aus und läßt den salzsauren Auszug in verdünnte Sodalösung einlaufen, die entstandene leichte Trübung wird mit Äther aufgenommen, der Äther hinterläßt jedoch nach dem Verdampfen nur eine kleine Menge schmieriger Substanz. Dagegen lassen sich aus dem ersten ätherischen Auszug 1,7 g unverändertes Keton zurückgewinnen, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol schon den richtigen Schmelzpunkt (48—49°) zeigt.

Ein Versuch mit den gleichen Ausgangsmaterialien, aber verlängerter Reaktionszeit (etwa 30 Stunden), gab ungefähr dasselbe Resultat.

4 g Benzophenon werden mit 3,6 g N-Methylhydroxylaminchlorhydrat und 3,6 g wasserfreiem Natriumacetat in 30 ccm absolutem Alkohol im Einschlußrohr 36 Stunden auf 100° erhitzt. 3,3 g unver-

ändertes Keton lassen sich zurückgewinnen, aus dem Salzsäureauszug wird wieder ein dunkles Öl erhalten, das nach 5tägigem Stehen im Exsikkator allmählich kristallisiert. Die Kristalle schmelzen bei 48°, eine Mischprobe mit Benzophenon zeigt keine Änderung im Schmelzpunkt, während eine Mischprobe mit dem auf üblichem Wege gewonnenen N-Methyläther des Benzophenonoxims (Smp. 92°) bei 43—46° schmilzt.

b) *in neutraler Lösung.* 2 g Benzophenon werden mit 1,8 g N-Methylhydroxylaminchlorhydrat und der äquivalenten Menge Natriumäthylat in absolut-alkoholischer Lösung versetzt. Das Ganze erhitzt man 5 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad, engt ein und bringt das abgeschiedene Natriumchlorid durch Zusatz von Wasser in Lösung. Hierbei scheidet sich ein Öl ab, das nach einigem Stehen bei 0° vollständig erstarrt. 1,8 g Substanz vom Smp. 45—47°. Eine Mischprobe mit Benzophenon schmilzt bei 48°.

2. Einwirkung von N-Methylhydroxylamin auf m-Oxy-acetophenon.

m-Nitro-acetophenon. Nach der Vorschrift von H. Rupe, A. Braun und K. v. Zembruski[32]) soll man durch Zutropfen der theoretischen Menge Salpetersäure (Spec. Gew. 1,42) in 5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure in eine Lösung von Acetophenon in konzentrierter Schwefelsäure bei 5° eine fast theoretische Ausbeute an m-Nitroacetophenon erhalten. Bei unserem Versuch war das Nitrierungsprodukt jedoch so schmierig, daß es zur weiteren Reinigung im Vakuum destilliert werden mußte. Die bei einem Druck von 18 mm bei 165—170° übergehende Substanz betrug etwa 22 % der Theorie (Smp. 75—77°). Bei einem anderen Versuch, bei dem die Nitrierung bei 7—8° ausgeführt worden war, wurden etwa 30 % Nitroketon erhalten.

Ein besseres Ergebnis wurde erzielt, als man nach St. v. Kostanecki und J, Tambor[33]) Acetophenon bei + 10° in rauchende Salpetersäure eintropfen ließ. Ausbeute: 50 % farbloses m-Nitroacetophenon vom Smp. 76—77°. Der in der Literatur[34]) angegebene Schmelzpunkt 80—81° wurde nicht erreicht, obwohl die Substanz mehrmals aus verdünntem Methylalkohol bis zur Schmelzpunktkonstanz umkristallisiert wurde.

m-Amino-acetophenon, nach der Vorschrift von C. Engler[35]) mit einigen Abänderungen. 1 Mol. m-Nitroacetophenon wird in ein wenig Alkohol gelöst und mit 3 Mol. granuliertem Zinn und

[32]) Ber. **34**, 3522 [1901].
[33]) Ber. **34**, 1691 [1901].
[34]) H. Gevekoht, Ann. **221**, 334 [1883]; H. Hübner, Ber. **10**, 1714 [1877].
[35]) Ber. **11**, 932 [1878].

überschüssiger konzentrierter Salzsäure reduziert. Man dampft das Gemisch im Vakuum zur Trockne ein, versetzt den Rückstand mit Natronlauge und äthert die alkalische Flüssigkeit gründlich aus. Die ätherische Lösung liefert nach dem Abdestillieren des Äthers ein gelbes kristallinisches Pulver vom Smp. 93°, Ausbeute: 80—85 % der Theorie.

m-Oxy-acetophenon wurde aus der Aminoverbindung nach H. Rupe und K. v. Majewski[36]) dargestellt.

1 g reines m-Oxyacetophenon vom Smp. 95° wird mit 1,24 g N-Methylhydroxylaminchlorhydrat in 11 ccm einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat (3,3 g metallisches Natrium in absolutem Alkohol gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt) gelöst, die Lösung wird 5 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht und dann in der gleichen Weise wie beim o-Oxyacetophenon aufgearbeitet. Aus dem Salzsäureauszug wird ewas Öl bekommen, das selbst nach langem Stehen in Eis nicht erstarrt. Nach Zusatz von ein paar Tropfen konzentrierter Salzsäure und Stehenlassen über Nacht kristallisiert eine winzige Menge m-Oxyacetophenon aus. Wie ein Blindversuch zeigt, stammt dieses m-Oxyacetophenon nicht aus einem etwa gebildeten N-Äther, sondern geht als solches in der Salzsäure in Lösung. Auf die beträchtliche Wasserlöslichkeit des m-Oxyacetophenons ist es auch zurückzuführen, daß nur ungefähr die Hälfte des angewandten Ketons zurückgewonnen werden konnte.

Ein Versuch, das m-Oxyacetophenon mit N-Methylhydroxylamin in essigsaurer Lösung zu oximieren, lieferte anstelle des N-Äthers nur etwas schmierige Substanz, die nach langem Stehen erstarrte und sich als unverändertes Keton erwies.

3. Einwirkung von N-Methylhydroxylamin auf Methyl-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-keton.

Das Methoxyketon wurde nach K. Fries[37]) dargestellt. Aus 2 g 1-Aceto-2-naphthol wurden 1,8 g Methoxyketon als schwach gelb gefärbtes, angenehm riechendes Pulver erhalten. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther schmolzen die farblosen Kristalle bei 59° in Übereinstimmung mit dem in der Literatur angegebenen Wert.

1 g Methoxyketon wird mit 1 g N-Methylhydroxylaminchlorhydrat und 1 g wasserfreiem Natriumacetat in 7 ccm absolutem Alkohol 5 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Das durch Einengen der alkoholischen Lösung nach Zusatz von Wasser abgeschiedene Öl wird wie üblich ausgeäthert und mit Salz-

[36]) Ber. **33**, 3407 [1900].
[37]) Ber. **54**, 712 [1921].

säure ausgezogen. Aus dem Salzsäureauszug werden Spuren einer öligen Substanz erhalten, die nach drei Wochen noch nicht erstarrt sind, die ätherische Lösung liefert etwa 0,9 g feste Substanz, die man durch Mischprobe ohne weiteres als unverändertes Methoxyketon identifizieren kann.

1 g Methoxyketon wird mit 1 g N-Methylhydroxylaminchlorhydrat in 10 ccm alkoholischer Natriumäthylatlösung (2,3 g metallisches Natrium in absolutem Alkohol gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt) gelöst. Nach 6stündigem Kochen auf dem Wasserbad arbeitet man das Reaktionsgemisch in der üblichen Weise auf und erhält 0,8 g unverändertes Methoxyketon zurück, während anstelle eines N-Äthers nur eine geringe Menge schmieriger Substanz entsteht.

4. Einwirkung von N-Methylhydroxylamin auf m-Nitro-acetophenon.

2 g m-Nitro-acetophenon werden in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 2 g N-Methylhydroxylaminchlorhydrat und 2 g wasserfreiem Natriumacetat versetzt, das Gemisch wird 5 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht und dann wie üblich aufgearbeitet. Man erhält ungefähr die Hälfte des angewandten Ketons unverändert zurück, und daneben anstelle des N-Äthers eine beträchtliche Menge einer zähflüssigen Substanz.

IV. Reduktion der N-Äther.

I. Reduktion des N-Methyläthers des Methyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-ketoxims. 1 g fein pulverisierter N-Äther wird in 12 ccm Eisessig gelöst, und die Lösung unter Zusatz von 0,3 g Platin-Platinoxyd nach R. Adams[38]) mit Wasserstoff bei Atmosphärendruck geschüttelt. Der N-Äther nimmt langsam Wasserstoff auf, nach 2 Stunden wird die Wasserstoffaufnahme so langsam, daß sie praktisch zu Ende ist, es sind dann 220 ccm Wasserstoff (etwa 2 Mol.) verbraucht. Der Platinkatalysator wird abfiltriert und die klare Eisessiglösung in Vakuum auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Den Rückstand nimmt man mit etwas Äther auf und versetzt die ätherische Lösung mit einem Überschuß von wässeriger Pikrinsäure, wobei sofort sich ein gelb gefärbtes kristallinisches Pulver abscheidet. Dieses wird abgesaugt, mit etwas Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute: 1,5 g Rohprodukt (75 % der Theorie). Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methylalkohol schmilzt die Substanz bei 157°. Auf Zugabe von Ferrichlorid entsteht in alkoholischer Lösung nur eine schwachbraune Färbung.

[38]) Amer. chem. Journ. **44**, 1402 [1922].

0,1206 g Subst.: 0,2322 g CO_2 u. 0,0518 g H_2O — 0,1093 g Subst.: 12,4 ccm trockn. N (18 °, 732 mm).

$C_{13}H_{15}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$ (430,18) Ber. C 53,00 H 4,22 N 13,03.
Gef. C 52,51 H 4,81 N 12,82.

Pikrat des N-Äthers. Zum Vergleich wird das Pikrat des N-Äthers dargestellt, indem man eine alkoholische Lösung des N-Äthers mit einer äquivalenten Menge von alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt und das Gemisch stehen läßt. Der Schmelzpunkt des auf diese Weise erhaltenen Pikrates (156—157 °) steht dem des Pikrates aus dem Reduktionsprodukt so nahe, daß man beide nicht ohne weiteres unterscheiden kann. Die Löslichkeit des letzteren in Methylalkohol ist aber wesentlich geringer.

Nebenprodukt bei der Reduktion. Bei dem aus der Mutterlauge erhaltenen Pikrat stellte es sich nach monatelangem Lagern heraus, daß es zweierlei Kristalle enthielt. Die eine Art von Kristallen hatte die ursprüngliche gelbe Farbe beibehalten, während die andere braun geworden war. Ein paar Kristalle von jeder Art wurden ausgelesen und ihre Schmelzpunkte verglichen. Die gelben Kristalle sind identisch mit dem Hauptprodukt, während die braunen einen Schmelzpunkt von ungefähr 210 ° zeigen. Es handelt sich also sicher um eine andere Substanz, die wegen der kleinen Menge nicht weiter untersucht werden konnte.

Versuch das Reduktionsprodukt in freiem Zustand zu isolieren. Zu diesem Zweck wurde die Eisessiglösung nach der Hydrierung eingedampft (Vakuum) und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei eine kleine Menge Substanz ungelöst blieb und abfiltriert wurde. Beim Neutralisieren der salzsauren Lösung bildete sich ein weißer Niederschlag, der jedoch sehr schnell sich rot färbte und vollkommen verschmierte.

Zinkstaub und Eisessig sowie Zinn und Salzsäure lassen den N-Äther unangegriffen, beim Erwärmen tritt Zersetzung ein.

Chlorhydrat des Reduktionsproduktes. Um eine genauere Analyse zu ermöglichen, wurde das Pikrat des Reduktionsproduktes in das Chlorhydrat umgewandelt. 0,5 g Pikrat werden in einem mit eingeschliffenem Stopfen versehenen Kolben mit viel Äther bedeckt und mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure solange geschüttelt, bis das Pikrat vollständig in Lösung gegangen ist. Die salzsaure Lösung, die das Chlorhydrat enthält, trennt man von der ätherischen Schicht ab, und schüttelt die ätherische Lösung noch einige Male mit konzentrierter Salzsäure aus. Die auf diese Weise erhaltenen salzsauren Lösungen werden vereinigt und im Vakuum eingedampft. Den Rückstand nimmt man mit Methylalkohol auf, verdünnt die Lösung mit so viel Äther, daß noch keine Trübung entsteht und läßt bei 0 ° stehen. Die auskristallisierten weißen Nadeln werden abgesaugt und

durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Methylalkohol und Äther gereinigt. Ausbeute: 0,18 g vom Smp. 150° (61 % der Theorie).

4,931 mg lufttrockne Subst.: 11,070 mg CO_2 u. 3,110 mg H_2O — 3,186 mg lufttrockne Subst.: 0,149 ccm trockn. N (21°, 757 mm) 3,119 mg lufttrockne Subst.: 0,438 mg Cl.

$C_{13}H_{15}ON \cdot HCl \cdot H_2O$ (255,61)

Ber. C 61,03 H 7,09 N 5,48 Cl 13,87.
Gef. C 61,23 H 7,06 N 5,41 Cl 14,04.

II. Reduktion des N-Methyläthers des Methyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-ketoxims. Die Reduktion dieses N-Äthers wird in der gleichen Weise ausgeführt wie bei dem N-Äther des Methyl-[2-oxy-napthyl-(1)]-ketoxyms. Es werden ebenfalls etwa 2 Moleküle Wasserstoff aufgenommen. Aus 1 g N-Äther wurde ungefähr 1,2 g rohes Pikrat des Reduktionsproduktes (60 % der Theorie) erhalten, das durch Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigt wurde; es enthält 2 Moleküle Kristallmethylalkohol, die bereits an der Luft zum Teil entweichen. Zur Bestimmung des Kristallösungsmittels wurde die Substanz zwischen Filterpapier scharf abgepreßt und sofort zur Wägung gebracht.

0,1257 g bei 64° getrockneter Subst.: 14,7 ccm trockn. N (18°, 727 mm). 0,1472 g bei 64° getrockneter Subst.: 0,2873 g CO_2 u. 0,0589 g H_2O.

$C_{13}H_{15}ON \cdot C_6H_3N_3O_7$ (430,18) Ber. C 53,00 H 4,22 N 13,03.
Gef. C 53,23 H 4,48 N 13,12.

0,6325 g Substanz erlitten bei 99° im Vakuum einen Gewichtsverlust von 0,0839 g, 4870 g Subsanz bei 64° im Vakuum einen solchen von 0,0630 g.

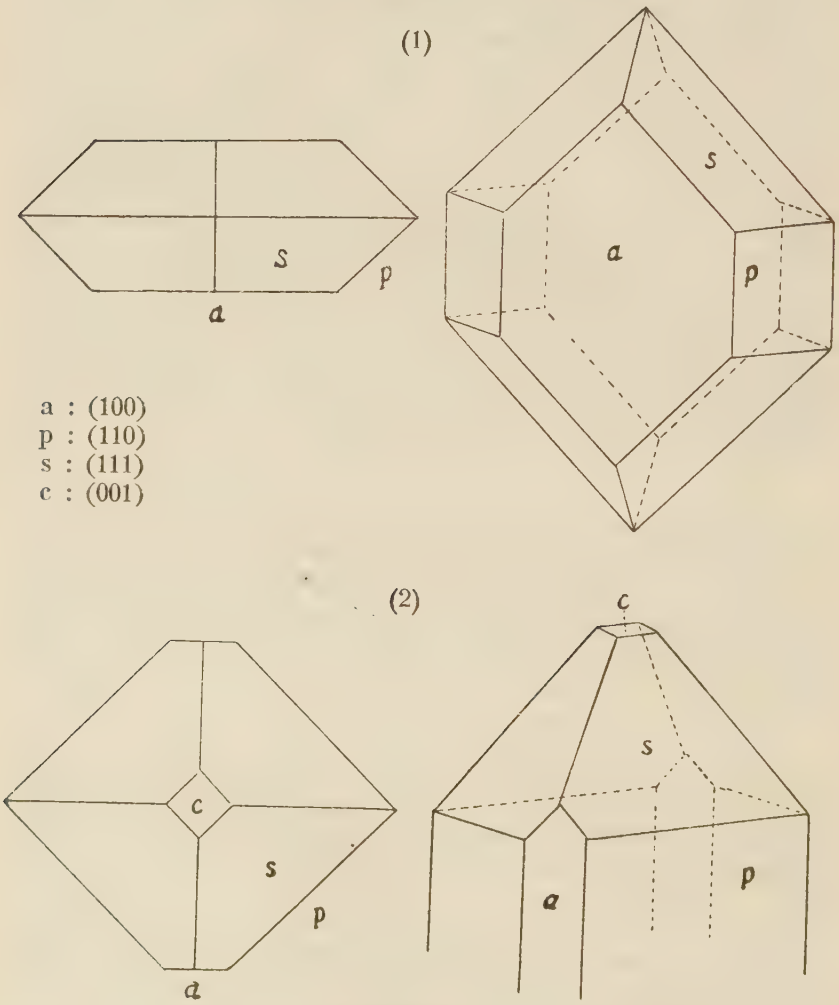
$C_{13}H_{15}ON \cdot C_6H_3O_7N_3 \cdot 2\,CH_3OH$ (494,24)
CH_3OH Ber. 12,96 %. Gef. 13,26 %, 12,93 %.

Die Substanz bildet gelbe Nadeln, die in getrocknetem Zustand bei langsamem Erhitzen bei ca. 150° schmelzen, die Schmelze wird bei weiterer Temperatursteigerung wieder fest, bei etwa 200° tritt dann Zersetzung ein.

Pikrat des N-Äthers. Wenn man äquivalente Mengen von N-Äther und Pikrinsäure in Methylalkohol löst und stehen läßt, so scheidet sich aus der Lösung ein Gemisch von roten und gelben Kristallen aus. In Berührung mit dem Lösungsmittel wandeln sich die roten Kristalle allmählich in die gelben um. Da keinerlei Präparate von konstantem Schmelzpunkt erhalten werden konnten, wurde die Verbindung nicht weiter untersucht.

V. Einige kristallographische Bestimmungen.

1. Kristalle des N-Methyläthers des Methyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-ketoxims.



a : (100)
p : (110)
s : (111)
c : (001)

Abbildung 1.

Klasse: Rhombisch holoedrisch.
Formen: {100} {110} {111} gelegentlich {001}.

Habitus: (1) Taflig nach (100). (2) Form {110} und {111} stark, {100} und {001} schwach entwickelt, so daß der Kristall ein pyramidales Aussehen annimmt. Nur an solchen Kristallen wurde die Basisfläche beobachtet.

Spaltbarkeit: Sehr gut nach (001), gut nach (010), schlecht nach (100).

Optisches Verhalten: Spaltstücke nach (001), Spaltstücke nach (010) sowie nach (100) taflig gebildete Kristalle löschen zwischen gekreuzten Nikols gerade aus.

Ein Spaltstück nach (001) gibt das typische Achsenbild eines zweiachsigen Kristalls mit großem Achsenwinkel. Die optische Achsenebene liegt parallel (010). Mit Hilfe eines Quarzkeils läßt sich der negative Charakter der auf (001) senkrecht stehenden spitzen Mittellinie feststellen.

In Tafeln nach (100) ist der Austritt der stumpfen Mittellinie erkennbar.

Laue-Diagramme mit Primärstrahl senkrecht zur Fläche (100) zeigen zwei ungleichwertige Symmetrieebenen.

Winkelmessung:

	Beobachtet	Berechnet
100 : 110	41° 51′ *	—
110 : $\bar{1}$10	96° 31′	96° 18′
100 : 111	55° 6′	55° 7′
111 : $\bar{1}$11	69° 59′	69° 46′
110 : 111	40° 15′ *	—
111 : $\bar{1}$11	99° 33′	99° 30′

Achsenverhältnis: berechnet aus den mit * bezeichneten Winkeln.

a : b : c = 0,8957 : 1 : 0,7881.

II. Kristalle des N-Methyläthers des o-Oxyacetophenonoxims.

Klasse: Rhombisch holoedrisch.

Formen: {100} {011} {111} {001} {101} gelegentlich {201}.

Habitus: Aus Schwefelkohlenstoff kristallisiert die Substanz meistens in sehr dünnen Tafeln nach (100). Gelegentlich bekommt man auch zentimeterlange rhombische Säulen, diese sind aber so schlecht ausgebildet, daß sie für kristallographische Untersuchungen unbrauchbar sind.

Spaltbarkeit: Wenn eine Tafel unter dem Mikroskop mit einer Nadel gedrückt wird, so sieht man feine helle Linien in der Tafel wandern. Dies ist ein Beweis dafür, daß der Kristall eine gute Spaltbarkeit nach (100) besitzt.

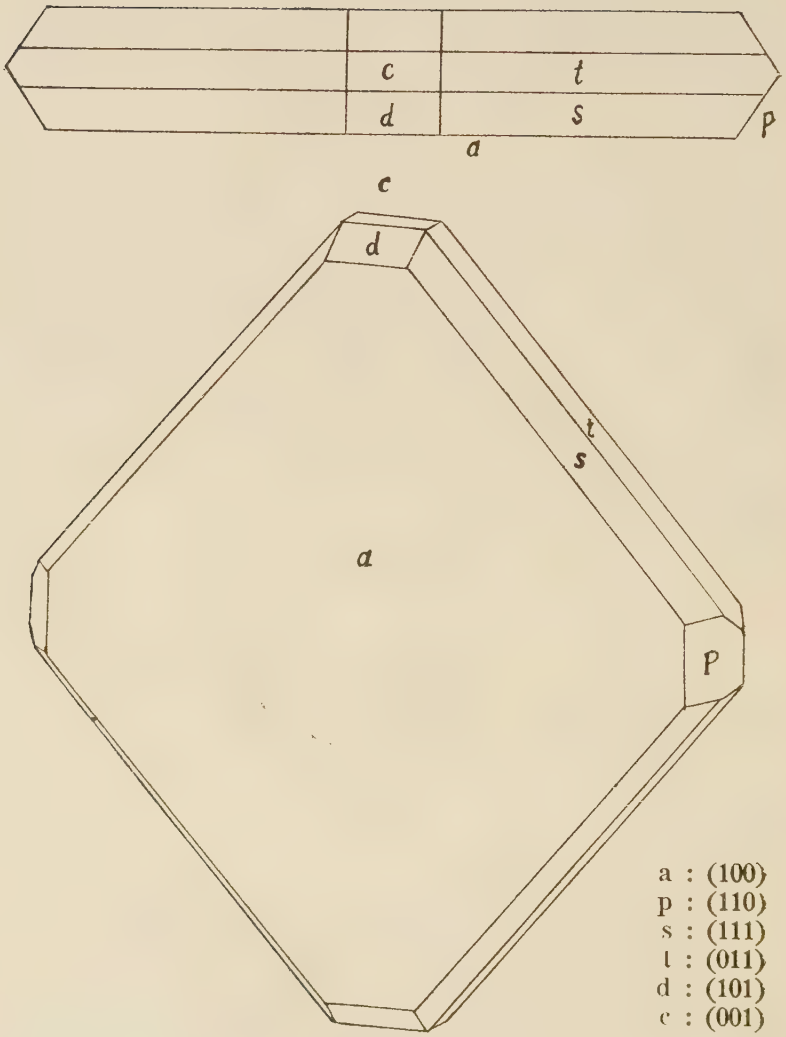


Abbildung 2.

Optisches Verhalten: Auf (100) gerade Auslöschung. Deutlicher Pleochroismus: Schwingung des Lichtes || c Achse, rot; Schwingung || b Achse (b), hellrosa. Auf (100) tritt die stumpfe Mittellinie aus. Optische Achsenebene || (010), daher b = b.

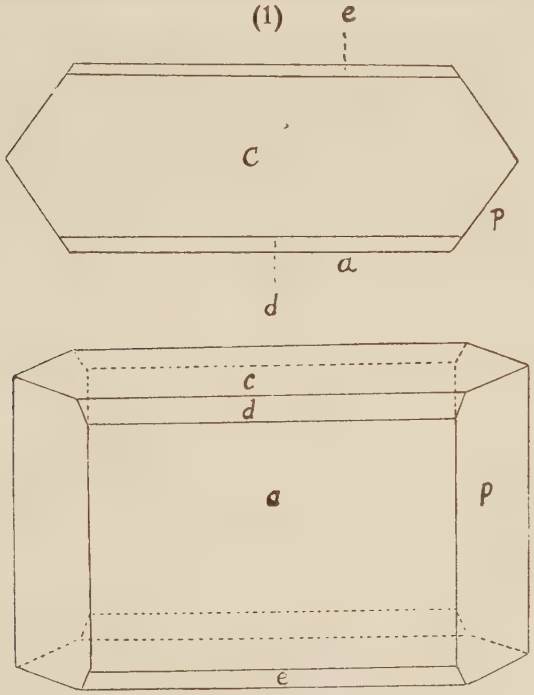
Laue-Diagramme auf (100) zeigen zwei ungleichwertige Symmetrieebenen.

Winkelmessung:

	Beobachtet		Berechnet
$100 : 1\bar{1}0$	ca. 58°		57° 48′
$1\bar{1}0 : \bar{1}\bar{1}0$	64° 2′		64° 24′
$100 : 101$	61° 7′		60° 42′
$101 : 001$	28° 49′		29° 8′
$\bar{1}01 : \bar{2}01$ [39])	19° 12′		19° 19′
$100 : 111$	67° 12′		67° 21′
$111 : 011$	22° 40′	Mittel	
$011 : \bar{1}11$	22° 43′	22° 39′ *	—
$011 : 0\bar{1}1$	83° 15′	Mittel	
	82° 49′	82° 2′ ± 13′*	—

Achsenverhältnis: Aus den mit * bezeichneten Winkeln berechnet. $a : b : c = 1{,}5885 : 1 : 0{,}8852$.

III. Pikrat des N-Äthers des Methyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-ketoxims.



a : (100)
p : (110)
c : (001)
d : (101)
e : (101)

Abbildung 3.

[39]) Punktförmig. Die Gegenfläche fehlt!

(2)

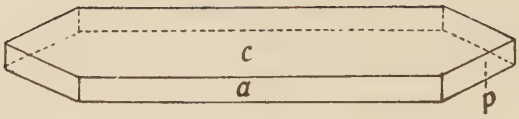


Abbildung 3.

Klasse: Monoklin holoedrisch.

Formen: {100} {110} {001} {101} und {$\bar{1}$01}. Die meisten Kristalle zeigen nur {100}, {110} und die Basisflächen. Bei kleineren Kristallen sind auch die Flächen {101} zu beobachten. In wenigen Fällen tritt die Form {101} auf mit ganz schmalen fast linienförmigen Flächen.

Habitus: (1) Dicktaflig nach (100), (2) Taflig nach (001).

Spaltbarkeit: Nach (110) ziemlich gut, nach (010) schlecht.

Optisches Verhalten: Auf (100) und (001) gerade Auslöschung, auf einem Spaltstück nach (110) schiefe Auslöschung, die Schiefe kann man jedoch nicht messen, da ein Spaltstück mit natürlicher Begrenzung nicht zu erhalten ist. Ganz schwacher Pleochroismus.

Auf einem Spaltstück nach (010) wird der Austritt der stumpfen Mittellinie beobachtet. Die spitze Mittellinie kann man weder auf (100) noch auf (001) erkennen. Es ist anzunehmen, daß die optische Achsenebene senkrecht zur Symmetrieebene steht und daß sie den Winkel β ungefähr halbiert.

Laue-Diagramme auf (100) zeigen eine Symmetrieebene.

Winkelmessung:

	Beobachtet	Berechnet
100 : 110	55° 29′ *	—
110 : $\bar{1}$10	69° 1′	69° 2′
$\bar{1}$10 : $\bar{1}$00	55° 34′	55° 29′
100 : 001	75° 8′ *	—
001 : $\bar{1}$01	ca. 65°	64° 54′
$\bar{1}$01 : $\bar{1}$00	39° 58′ *	—
101 : 001	45° 6′	45° 2′
100 : $\bar{1}$01	30° 11′	30° 6′

Kristallographische Konstanten: berechnet aus den mit * bezeichneten Winkeln.

a : b : c = 1,5042 : 1 : 2,1219. β = 104° 52′.

II. Zur Umlagerung stereoisomerer aromatischer Aldoxime.

Theoretischer Teil.

Eine charakteristische Erscheinung auf dem Gebiet der cis-trans-Isomerie ist die Überführbarkeit des einen Isomeren in das andere unter der Einwirkung verschiedener Agenzien. Bei den cis-trans-isomeren Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen, speziell bei den Oximen, sind die Unterschiede der Stabilität der Isomeren so auffallend, daß sie in vielen Fällen zu einer Einteilung der Isomeren in stabile und labile Formen geführt haben.

Am ausführlichsten sind in der Chemie der Oxime die Übergänge bei den Aldoximen untersucht. Außer bei aromatischen Aldoximen, bei denen Isomerenpaare in großer Anzahl aufgefunden worden sind, treten Isomere nur bei Zimt-, Furfur- und Thiophenaldoximen auf. Während im ersteren Fall das α-(syn-) Oxim unter allen Umständen das stabilere ist, sind in letzterem Falle die β-(anti-) Oxime die beständigeren.

Die Übergänge zwischen den α- und β-Oximen sind mannigfacher Natur, es gibt eine ganze Reihe von chemischen Reagenzien, die eine Konfigurationsänderung bewirken. Am besten bekannt ist wohl der Übergang, der durch Chlorwasserstoff bei den Aldoximen hervorgerufen wird. Er führt über die Hydrochloride und zwar in allen Fällen von dem α-Oxim zum β-Isomeren, gleichgültig ob das β-Oxim das stabilere ist oder nicht. Insofern hat dieses Verfahren praktische Bedeutung, es stellt auch in der aromatischen Reihe die am meisten angewandte Methode zur Darstellung der β-Oxime dar. Nach der ursprünglich angewandten Form des Verfahrens [1]) leitet man trocknen Chlorwasserstoff in eine Lösung des betreffenden α-Oxims in einem wasserfreien Lösungsmittel (Aether, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol) ein, wobei man, je nach der Leichtigkeit der Umlagerung, in kalter oder siedender Lösung arbeitet. Das abgeschiedene Chlorhydrat wird durch verdünnte Sodalösung, verdünnte Natronlauge, Ammoniak oder Eiswasser zersetzt. Während dieses Verfahren unter jeglichem Ausschluß von Wasser arbeitet, findet bei der Methode von A. E. Dunstan und F. B. Thole [2]) hochkonzentrierte (bei 0° gesättigte) wässrige Salzsäure Anwendung. Ähnlich wie hochkonzentrierte Salzsäure wirkt konzentrierte Schwefelsäure [3]). Bei verdünnten Säuren hat man vielfach den umgekehrten Vorgang ($\beta \rightarrow \alpha$)

[1]) E. Beckmann, Ber. **22**, 432 [1889].
[2]) Proceed. chem. Soc. London, **27**, 233 [1911].
[3]) E. Beckmann, Ber. **20**, 2766 [1887]; Ch. M. Luxmoore, Journ. chem. Soc. London, **69** 180 [1896]; O. L. Brady und A. D. Whitehead, Journ. chem. Soc. London **1927**, 2933.

beobachtet [4]), jedoch nur bei aromatischen Aldoximen; derselbe Konfigurationswechsel tritt ein, wenn man aromatische β-Oxime schmilzt [5]) oder in Lösungsmitteln stehen läßt [6]), ja auch feste β-Aldoxime wandeln sich langsam in die α-Formen um [7]). Durch Sonnenlicht [8]) oder ultraviolette Strahlen [9]) werden aromatische α-Aldoxime in die β-Formen umgewandelt, den gleichen Übergang beobachtet man bei der Bildung oder Zersetzung von Komplexverbindungen [10]), die die Aldoxime mit Schwermetallsalzen eingehen.

Bei diesen Vorgängen hat man sich in den allermeisten Fällen damit begnügt, festzustellen, daß die eine Form sich in die andere umlagert. Ob diese Umlagerung aber vollständig verläuft oder ob sie zu einem Gleichgewicht führt, darüber sind die Angaben in der Literatur noch sehr spärlich. Der Grund hierfür liegt darin, daß es im allgemeinen unmöglich ist, ein Isomerengemisch quantitativ in seine Komponenten zu zerlegen, oder eines der Isomeren mit Hilfe einer chemischen Reaktion, die das andere Isomere nicht eingeht, quantitativ zu bestimmen. Man ist daher gezwungen, die Umlagerung durch physikalische Methoden (Schmelzpunktsbestimmung usw.) zu verfolgen, doch sind vollständige quantitative Messungen auf diese Weise nur in einem Fall ausgeführt worden [11]).

Nun haben vor kurzem J. Meisenheimer und W. Theilacker [12]) in den beiden 2,6-Dichlor-3-nitrobenzaldoximen ein Isomerenpaar gefunden, bei dem die quantitative Bestimmung des β-Oxims in Gegenwart des Isomeren leicht ausführbar ist. Das Prinzip der Methode beruht auf einer Reaktion, die ursprünglich zur Konfigurationsbestimmung bei den Aldoximen angewandt wurde. β-2,6-Dichlor-3-nitrobenzaldoxim, dem die anti-Konfiguration zu-

---

[4]) O. L. Brady und F. P. Dunn, Journ. chem. Soc. London. **109,** 650 [1926].

[5]) H. Goldschmidt, Ber. **37,** 102 [1904]; O. L. Brady und F. P. Dunn, Journ. chem. Soc. London, **103,** 1622 [1913.]

[6]) H. Goldschmidt und W. A. van Rietschoten, Ber. **26,** 2101 [1893], M. O. Forster und F. P. Dunn, Journ. chem. Soc. London **95,** 426 [1909]; O. L. Brady und F. P. Dunn, Journ. chem. Soc. London, **103,** 1621 [1913].

[7]) O. L. Brady und F. P. Dunn, Journ. chem. Soc. London, **103,** 1622 [1913]; **123,** 1788 [1923].

[8]) G. Ciamician und P. Silber, Ber. **36,** 4268 [1903]; R. Ciusa, Gazz. chim. Ital. **37** I. 463 [1907]; Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. [5] **15,** II. 721 [1906]; O. L. Brady und F. P. Dunn, Journ. chem. Soc. London, **103,** 1619 [1913].

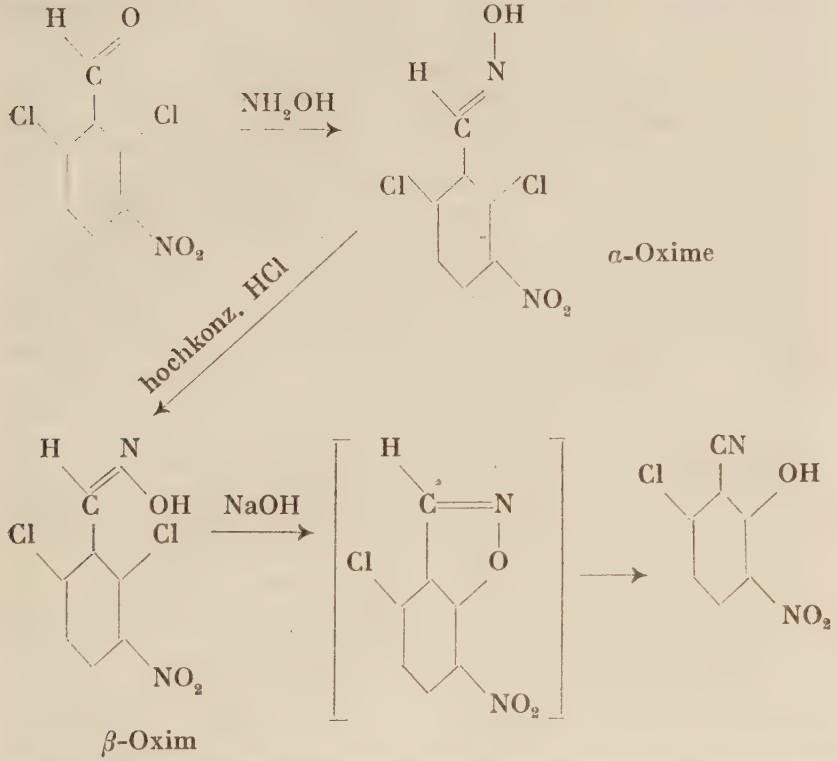
[9]) O. L. Brady und G. P. Mc. Hugh, Journ. chem. Soc. London, **125,** 547 [1924].

[10]) W. J. Comstock, Amer. chem. Journ., **19,** 486 [1897]; W. Hieber und F. Leutert, Ber. **60,** 2300, 2302 [1927].

[11]) Siehe S. 38.

[12]) Ann. **495,** 251 [1932].

kommt, geht mit verdünnter Natronlauge in der Kälte unter Abspaltung eines Moleküls Salzsäure und unter vorübergehender Bildung eines Indoxazens in 6-Chlor-3-nitrosalicylsäurenitril [13]) über, während das α-Oxim unter gleichen Bedingungen vollständig unverändert bleibt.



β-Oxim

Mit Hilfe dieser Reaktion kann man daher in einem Isomerengemisch leicht den Gehalt an β-Oxim durch eine einfache Titration nach V o l h a r d ermitteln.

Mittels dieser Methode wurde nun eine Klärung der oben angeschnittenen Frage versucht, ob bei dem Übergang von β-Aldoxim in α-Aldoxim und umgekehrt ein Gleichgewicht sich bildet oder nicht. Zu diesem Zweck wurden aus der Fülle von Übergängen zwei ausgewählt. Erstens das Verfahren von D u n s t a n und T h o l e, da dieses in der Praxis für die Darstellung der β-Oxime von großer Bedeutung ist, zweitens die Wirkung von Lösungsmitteln, da hierfür schon quantitative Messungen vorliegen.

[13]) Oder 6-Chlor-5-nitro-salicylsäurenitril, die Stellung der Nitrogruppe wurde nicht ermittelt.

Bei der Einwirkung von hochkonzentrierter Salzsäure auf aromatische α-Aldoxime spricht schon die Tatsache für ein Gleichgewicht, daß man immer ein Gemisch von α- und β-Oxim erhält[14]). Um die Lage und überhaupt die Existenz des Gleichgewichts festzustellen, wurde je eine Probe α- und β-2,6-Dichlor-3-nitrobenzaldoxim in bei 0° gesättigter Salzsäure gelöst und nach einiger Zeit durch Eingießen der Lösung in ein Gemisch von Eis und Wasser wieder ausgefällt. Wenn die Umlagerung zu einem Gleichgewicht führt, so sollte man erwarten, daß das Mengenverhältnis der beiden Oxime in beiden Umlagerungsprodukten dasselbe ist, gleichgültig ob man von dem einen oder dem anderen Isomeren ausgegangen ist. Daß dies tatsächlich der Fall ist, zeigt die Titration. Da die gefällten Oximgemische etwas inhomogen sein konnten, wurden von jedem Gemisch drei Titrationen ausgeführt. Der Mittelwert des Gehaltes an β-Oxim betrug in dem aus α-Oxim erhaltenen Oximgemisch 75,4 %, in dem aus β-Oxim dargestellten 75,7 %. Die Werte sind praktisch gleich, und damit ist auch in Übereinstimmung, daß die beiden Gemische den gleichen Schmelzpunkt (137—139°) besitzen. Es ist also für diesen Fall einwandfrei bewiesen, daß die Umlagerung mit hochkonzentrierter Salzsäure zu einem Gleichgewicht führt, das von beiden Seiten her erreicht wird. Da die Löslichkeit der beiden Oxime in Wasser verschieden sein kann, kann die wahre Lage des Gleichgewichts von dem erhaltenen Wert etwas abweichen. Doch ist eine solche Differenz im vorliegenden Falle wenn überhaupt, so doch nur in geringfügigem Maße möglich, da beide Isomere im Wasser schwer löslich sind.

Über die durch Lösungsmittel bei aromatischen Aldoximen verursachten Übergänge liegen bereits Untersuchungen vor. Wie schon eingangs erwähnt wurde, müssen zur quantitativen Verfolgung des Umlagerungsvorgangs physikalische Methoden herangezogen werden, da die Isomeren sich chemisch zu wenig voneinander unterscheiden, um eine quantitative Bestimmung der Komponenten zu ermöglichen. Th. St. Patterson[15]) hat sich zu diesem Zweck der Messung der optischen Drehung bedient. Das Prinzip seines Verfahrens besteht darin, daß zwei optisch inaktive Stereoisomere, wenn sie in einem optisch aktiven Lösungsmittel gelöst werden, das Drehungsvermögen des letzteren in verschiedenem Grade beeinflussen. Wenn also eine umlagerungsfähige Substanz in einem aktiven Lösungsmittel gelöst wird, so wird sich eine eintretende Umlagerung an der Änderung des

[14]) z. B. J. Meisenheimer, P. Zimmermann und U. v. Kummer, Ann. **446**, 210 [1929]; J. Meisenheimer, W. Theilacker und O. Beißwenger, Ann. **495**, 251 [1932].

[15]) Th. St. Patterson und A. Mc. Millan, Journ. chem. Soc. London **91**, 504 [1907]; Ber. **40**, 2564 [1907]; Th. St. Patterson und H. H. Montgomerie, Journ. chem. Soc., London **101**, 26, 2100 [1912]; Th. St. Patterson und G. Thomson, Journ. chem. Soc. London **131**, 1895 [1929].

Drehungsvermögens des aktiven Lösungsmittels bemerkbar machen. Man kann daher durch Beobachtung dieser Änderung einen Rückschluß auf die Umwandlung des gelösten Stoffes ziehen.

Mit dieser optischen Methode hat Patterson die Umlagerung des β-Benzaldoxims, β-Anisaldoxims und ß-m-Nitrobenzaldoxims in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht und in allen Fällen eine quantitative Umwandlung des β-Aldoxims in das α-Isomere beobachtet, d. h. die beobachtete Enddrehung der β-Oximlösung war jeweils identisch mit der einer α-Oximlösung von gleicher Konzentration. Doch sind die Resultate Pattersons für eine vollständige Umlagerung des β-Oxims nicht unbedingt beweisend, da seine Methode nur einen indirekten Effekt, nämlich die Beeinflussung des Lösungsmittels durch den gelösten Stoff infolge der Bildung von Solvaten zu messen gestattet.

O. L. Brady und F. P. Dunn[16]) haben die Umlagerung der drei β-Nitrobenzaldoxime in Aceton untersucht. Zur Verfolgung des Umlagerungsvorgangs benutzten sie die Schmelzpunktsbestimmung, mit der sie jedoch, wie nachstehende Tabelle zeigt, nur ganz rohe Resultate erzielten.

	β-o-Nitrobenzaldoxim Smp. 154°	β-m-Nitrobenzaldoxim Smp. 123°	β-p-Nitrobenzaldoxim Smp. 184°
	Oximgemisch gefällt mit Wasser		
1 Min.	150°	123°	180°
15 Min.	146	118	170
30 Min.	146	118	164
45 Min.	146	117	164
1 Stde.	146	118	163
3 Stden.	146	115	162
14 Stden.	135	114	157
38 Stden.	—	114	155
	Oximgemisch durch Eindampfen des Acetons isoliert		
38 Stden.	122°	113°	144°
62 Stden.	89	112	125
	(α-Smp. 102°)	(α-Smp. 123°)	(α-Smp. 133°)

Wenn die Umlagerung quantitativ gehen würde, wie Patterson annimmt, so müßte man erwarten, daß die Schmelzpunkte der aus der Acetonlösung gefällten Oximgemische zuerst sinken bis zu einem Minimum, das der eutektischen Zusammensetzung entspricht, und dann wieder ansteigen bis zum Schmelzpunkt des α-Oxims. Wie jedoch aus der Tabelle hervorgeht, sinken die Schmelzpunkte ständig,

[16]) Journ. chem. Soc. London **103**, 1621 [1913].

und selbst nach 62 Stunden ist noch kein Anzeichen für ein Ansteigen der Schmelzpunkte vorhanden, während in Pattersons Versuchen, die allerdings in Weinsäureestern ausgeführt sind, die Umlagerung des β-m-Nitrobenzaldoxims bereits nach 70 Stunden zu Ende ist.

Während also die Versuche von Patterson für eine quantitative Umwandlung der β- in die α-Oxime sprechen, deuten die, wenn auch nur rohen Versuche von Brady und Dunn eher die Ausbildung eines Gleichgewichtes an, das der größeren Stabilität des β-Oxims entsprechend, auf der Seite des α-Oxims zu liegen scheint.

Untersucht man nun das Verhalten der beiden 2,6-Dichlor-3-nitrobenzaldoxime Lösungsmitteln gegenüber nach der oben angeführten Methode, so findet man, daß der Endpunkt der Titration nach Volhard durch die Anwesenheit von Lösungsmitteln unscharf wird und erheblich verschoben werden kann. Die zu erwartenden Resultate werden deshalb von vornherein nicht sehr genau sein. Immerhin zeigen die in absolutem Alkohol, Aceton und Essigester ausgeführten und in der nachfolgenden graphischen Darstellung zusammengestellten Versuche, daß das System einem Gleichgewicht zustrebt, das nach der Seite des α-Oxims verschoben ist (Abb. 1). Die Verhältnisse liegen jedoch nicht ganz klar insofern, als die Lage des Gleichgewichts von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials abhängig ist (Abb. 2, näheres S. 45). Es scheinen hier geringe Neben- und Zersetzungsreaktionen das Gleichgewicht zu beeinflussen. Daß

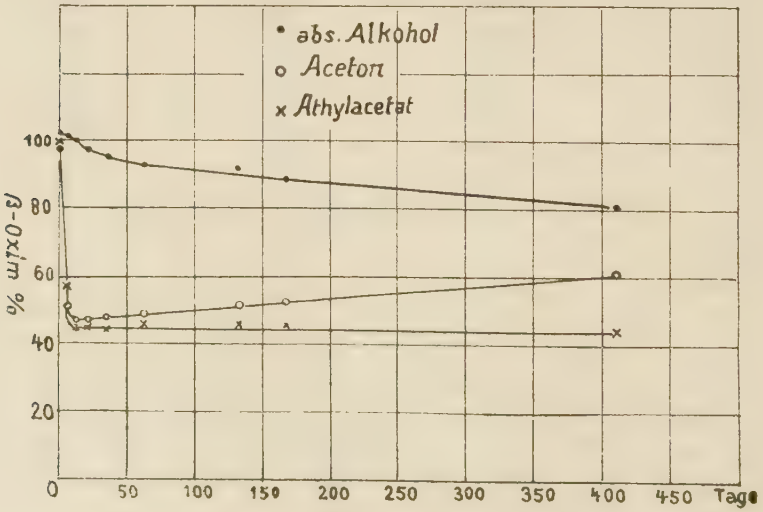


Abb. 1.

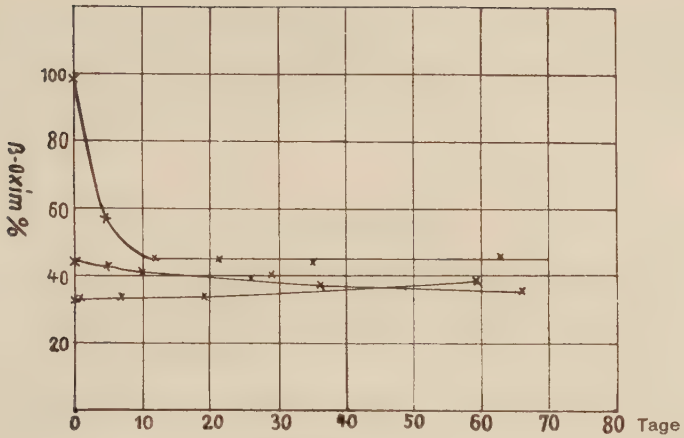


Abb. 2.

solche wirklich eintreten, geht schon daraus hervor, daß die Lösungen sich im Laufe der Zeit tiefer färben und die Schmelzpunkte der isolierten Oximgemische tiefer liegen als ihre Zusammensetzung nach zu erwarten wäre. Dafür spricht auch die merkwürdige Tatsache, daß in Acetonlösung der Gehalt an β-Oxim erst stark abfällt und dann wieder ganz langsam ansteigt. Das reine α-Oxim wird unter denselben Bedingungen in Lösung fast nicht verändert, ob dies durch das Fehlen eines von der Darstellung des β-Oxims herrührenden Katalysators (HCl?) bedingt ist, ist nicht geklärt.

Praktischer Teil.

Die beiden 2,6-Dichlor-3-nitrobenzaldoxime wurden nach J. Meisenheimer und W. Theilacker[17]) dargestellt. In nachfolgenden Versuchen wurde das direkt durch Oximierung erhaltene und aus Benzol umkristallisierte Oxim als reines α-Oxim und das aus dem Umlagerungsprodukt (mit hochkonzentrierter Salzsäure) durch fraktionierte Kristallisation erhaltene Oxim als reines β-Oxim angewandt. Die Reinheit der Präparate wurde folgendermaßen geprüft:

a) α-Oxim. Eine kleine Probe wurde in einem Reagenzglas in verdünnter Natronlauge gelöst und nach zweistündigem Stehenlassen mit verdünnter Salpetersäure angesäuert. Der Niederschlag (Oxim!) wurde abfiltriert und die klare Lösung mit Silbernitratlösung versetzt. Da weder ein Niederschlag noch eine Trübung enstand, war das Produkt vollkommen frei von β-Oxim.

b) β-Oxim. Der Gehalt an reinem β-Oxim wurde durch Titration nach Volhard ermittelt:

0,1064 g	Substanz:	4,50 ccm	0,1 n. $AgNO_3$-lösung	= 99,2 %	β-Oxim
0,1139 g	„	4,79 ccm	„	= 98,8 %	„
0,1068 g	„	4,50 ccm	„	= 99,0 %	„
			Mittelwert	99,0 %	

Die Bestimmung zeigt, daß das angewandte β-Oxim nahezu vollkommen rein war.

Gleichgewicht zwischen α- und β-Oxim unter dem Einfluß von hochkonzentrierter Salzsäure.

Je 2 g α- und β-2,6-Dichlor-3-nitrobenzaldoxim werden unter gelindem Erwärmen in 10 ccm Alkohol gelöst, und die Lösungen unter Umrühren in je 40 ccm auf 0° gekühlte Salzsäure eingegossen. Die Oxime werden auf diese Art und Weise in fein verteilter Form wieder ausgeschieden. In die beiden Lösungen wird nun bei 0° unter denselben Bedingungen ein langsamer Strom von Chlorwasserstoff eingeleitet, bis die Oxime in Lösung gegangen sind. Das Einleiten von Chlorwasserstoff wird noch etwa ½ Stunde fortgesetzt, dann werden

[17]) Ann. **495**, 254 ff [1932].

die Lösungen in je 140 g eines Gemisches von Eis und Wasser gegossen. Die abgeschiedenen Oximgemische werden sogleich abgesaugt, mit Wasser solange gewaschen, bis das Waschwasser mit Silbernitrat keine Trübung mehr gibt; und im Exikkator über Chlorcalcium getrocknet.

Bestimmung des Gehaltes der Gemische an β-Oxim.

Eine abgewogene Probe von dem Gemisch wird in überschüssiger 0,5 n-Natronlauge gelöst. Die entstandene Lösung wird unter häufigem Umschütteln ½ Stunde stehen gelassen, und dann mit so viel verdünnter Salpetersäure versetzt, bis die gelbe Farbe fast vollständig verschwunden ist. Das abgespaltene Chlorion wird nach Volhard bestimmt.

A. Umlagerungsprodukt aus dem α-Oxim (1,78 g v. Smp. 137—139°).

0,1203 g Subst.	verbrauchen	3,81 ccm	0,1 n $AgNO_3$-lösung	= 74,4 %	β-Oxim
0,1175 g „	„	3,82 ccm	„	= 76,4 %	„
0,1200 g „	„	3,85 ccm	„	= 75,4 %	„
			Mittelwert	75,4 %	

B. Umlagerungsprodukt aus dem β-Oxim (1,75 g v. Smp. 137—139°).

0,1259 g Subst.	verbrauchen	4,04 ccm	0,1 n-$AgNO_3$-Lösung	= 75,3 %	β-Oxim
0,1239 g „	„	3,98 ccm	„	= 75,4 %	„
0,1152 g „	„	3,74 ccm	„	= 76,3 %	„
			Mittelwert	75,7 %	

Die beiden Oximgemische besitzen die gleichen Schmelzpunkte und praktisch denselben Gehalt an β-Oxim. Daraus geht hervor, daß die Umlagerung der beiden Oxime zu einem Gleichgewicht führt, das von beiden Seiten erreicht wird.

Umlagerung des β-Oxims unter dem Einfluß von Lösungsmitteln.

Das β-Oxim bleibt in trockenem Zustand monatelang unverändert. Ein Präparat, das in einem evakuierten Exsikkator aufbewahrt wurde, besaß nach drei Monaten den unveränderten Schmelzpunkt. In Lösungen dagegen lagert sich das β-Oxim allmählich in die α-Form um. Die Umlagerung wurde in den folgenden drei Lösungsmitteln untersucht: 1. in käuflichem absolutem Alkohol, 2. in Aceton gereinigt über die Bisulfitverbindung (Kahlbaum) und 3. in Äthylacetat, gereinigt nach Cattermann.

1 g β-Oxim wird in dem betreffenden Lösungsmittel gelöst und die Lösung in einem Meßkolben auf 50 ccm aufgefüllt. Die ganz schwach grüngelb gefärbten Lösungen werden bei Zimmertemperatur im Dunkeln aufbewahrt. Für jede Titration werden 5 ccm Lösung aus dem Meßkolben mit einer Pipette herausgenommen und mit etwa 60 ccm

0,5 n-Natronlauge versetzt. Die gelbe alkalische Lösung wird nach zweistündigem Stehen mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und nach Volhard titriert. Die Resultate der Titrationen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Zeit in Tagen	β-Oxim in Alkohol		β-Oxim in Aceton		β-Oxim in Aethylacetat	
	Verbrauch an 0,1 n. $AgNO_3$ ccm	β-Oxim %	Verbrauch an 0,1 n. $AgNO_3$ ccm	β-Oxim %	Verbrauch an 0,1 n. $AgNO_3$ ccm	β-Oxim %
0	—	102,4	—	98,75	—	98,97
5	4,33	101,9	2,16	50,87	2,42	56,80
12	4,24	99,59	2,01	47,24	1,92	45,09
21	4,15	97,39	2,03	47,73	1,94	45,57
35	4,10	96,46	2,04	47,97	1,89	44,38
63	3,94	92,62	2,07	48,50	1,95	45,80
133	3,92	92,15	2,23	52,29	1,94	45,57
168	3,80	89,21	2,24	52,55	1,90	44,60
409	3,46	81,22	2,60	61,01	1,86	43,71

Die ersten Titrationen, d. h. für die Zeit null werden nicht mit den angesetzten Lösungen ausgeführt, es werden vielmehr besonders abgewogene Proben von ungefähr 0,1 g β-Oxim in der üblichen Weise titriert unter Zusatz von 5 ccm des betreffenden Lösungsmittels. Die auf diese Weise mit reinem β-Oxim erhaltenen Werte zeigen deutlich, besonders bei Alkohol, daß durch den Zusatz des Lösungsmittels der Umschlagspunkt des Indikators verschoben wird, zudem wird der Endpunkt der Titration dadurch unscharf. Es wäre zu diesem Zweck erforderlich, für jedes Lösungsmittel einen Korrekturfaktor einzuführen. Da hier jedoch nur die relativen Werte von Bedeutung sind, wurde davon Abstand genommen.

Da die Versuche sich über eine Zeit von mehr als einem Jahr erstreckten und nicht in einem Thermostaten ausgeführt wurden, haben Temperaturschwankungen und geringe Nebenreaktionen die Genauigkeit beeinträchtigt. Es ist aber immerhin deutlich zu sehen, mindestens im Fall der Äthylacetatlösung, daß der Gehalt an β-Oxim zuerst schnell fällt und dann praktisch konstant bleibt.

Um zu beweisen, daß der verschwundene Teil des β-Oxims wirklich in das α-Isomere umgewandelt wird, wurde folgender Versuch angestellt: Die Reste von den drei Lösungen wurden im Vakuum eingedampft und die Schmelzpunkte der Rückstände bestimmt. Da die Schmelzpunkte solcher Gemische ziemlich unscharf sind, wurde der Temperaturbereich von dem Beginn des Schmelzens bis zum Verschwinden des letzten festen Teilchens abgelesen. Zum Vergleich wurden die beiden Oxime jeweils in dem mit Hilfe der Titration ermittelten Verhältnis zusammengemischt und die Schmelzpunkte

auf die gleiche Weise bestimmt. Eine Übersicht über die erhaltenen Schmelzpunkte bzw. Schmelzpunktsintervalle gibt die nachstehende Tabelle.

Lösungsmittel	Umlagerungsprodukte		Zusammengemischte Vergleichsproben	
	β-Oxim %	Smp. Intervall	β-Oxim %	Smp. Intervall
Alkohol	81,22	136—139°	81,2	139—143°
Aceton	61,01	126—130°	61,0	131—133°
Aethylacetat	43,71	125—128°	43,7	131—138°

Die Schmelzpunkte der Umlagerungsprodukte sind in allen drei Fällen niedriger als zu erwarten. Dies ist darauf zurückzuführen. daß geringe Zersetzungen stattfinden, was bei organischen Substanzen, die in Lösung über ein Jahr aufbewahrt werden, nie zu vermeiden ist. Die im Laufe der Zeit eintretende Farbvertiefung spricht in diesem Sinne.

Um festzustellen, daß es sich hier wirklich um ein Gleichgewicht handelt, wurden zwei Oximgemische in Äthylacetat untersucht. Das eine entsprach in seiner Zusammensetzung dem aus dem reinen β-Oxim in Essigester erhaltenen Gemisch (0,5629 g α-Oxim und 0,4371 g β-Oxim in 50 ccm Lösung), während das andere reicher an α-Oxim war (0,67 g α- und 0,33 g β-Oxim in 50 ccm Lösung). Die Lösungen wurden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, der Gehalt an β-Oxim wurde jeweils in der oben beschriebenen Weise durch Titration bestimmt, wobei für jede Titration 5 ccm Lösung zur Verwendung kamen. Die Ergebnisse sind aus den nachstehenden Tabellen ersichtlich.

Zeit in Tagen	Verbrauch an 0,1-n-$AgNO_3$	β-Oxim %
0	—	43,71
5	1,83	43,00
10	1,75	41,13
26	1,66	39,01
36	1,59	37,36
66	1,53	35,95

Zeit in Tagen	Verbrauch an 0,1-n-$AgNO_3$	β-Oxim %
0	—	33,00
1	1,42	33,37
7	1,45	34,07
19	1,44	33,84
29	1,71	40,18
59	1,61	38,83

Eine Lösung von α-Oxim in Essigester (1 g in 50 ccm Lösung) spaltet selbst nach 70-tägigem Stehen mit Natronlauge nur Spuren von Salzsäure ab, eine Umwandlung in β-Oxim hat also nicht stattgefunden.

Lebenslauf.

Ich, L i a n g - H a n C h o u, wurde am 25. Mai 1903 in Mukden (China) als Sohn des Kaufmanns Huan-Wen Chou geboren. Von 1911 bis 1917 besuchte ich die Volksschule in Mukden, dann bis 1923 das Gymnasium und bezog im Sommer des gleichen Jahres die Universität in Peking. Dort legte ich 1929 die Abschlußprüfung für Chemiker ab. Im Sommersemester 1930 kam ich an die Universität Tübingen, legte zu Beginn des Sommersemesters 1931 das zweite Verbandsexamen ab, um dann bis Weihnachten 1932 vorliegende Doktorarbeit anzufertigen.